

DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE HÍBRIDOS
ORGÂNICO/INORGÂNICOS FORMADOS ENTRE A POLIANILINA
E NANOPARTÍCULAS DE DIFERENTES ÓXIDOS DE TITÂNIO
OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE HÍBRIDOS
ORGÂNICO/INORGÂNICOS FORMADOS ENTRE A POLIANILINA E
NANOPARTÍCULAS DE DIFERENTES ÓXIDOS DE TITÂNIO OBTIDOS PELO
MÉTODO SOL-GEL**

por

DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

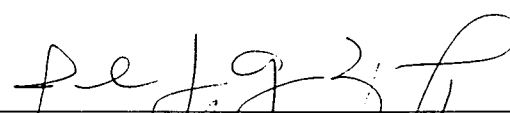
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de


Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

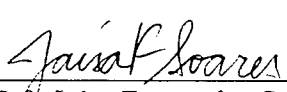
Orientador:



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti-Zarbin
Deptº de Química - UFPR



Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Deptº de Química - UEM



Prof. Dr. Jaísa Fernandes Soares
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 26 de junho de 2003.

**Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Soeli
e Luis, aos meus avós, à minha irmã Mariane
e ao meu marido Antonio Carlos pelo amor,
carinho, confiança e também esforços
dispensados para a minha formação.**

AGRADECIMENTOS

- À Deus;
- Ao professor Aldo José G. Zarbin pela orientação, oportunidade, amizade, dedicação e paciência;
- Aos Professores Adley Forti Rubira e Jaisa Soares de Souza por aceitarem o convite para a banca;
- Aos Professores Fernando Wypych e Lúcia Helena Mascaro Sales por participarem da banca de qualificação colaborando muito para o desenvolvimento final do trabalho;
- Ao meu grande amigo Marco Tadeu Grassi pelas caronas nas segundas e quarta-feiras, pela amizade, companheirismo, respeito e muito obrigada por sempre estar disposto a me escutar;
- Aos colegas e amigos do LabQAM: Professor Patrício P. Zamora; Mariane, Marcela, Eryza, Aline, Giselle, William, Fernando, Vanessa, Elisabete, Ellen, Tatiane, Kely, Elias, Livia, Sérgio, Josmaria, Lídia, Claudio, Fábio, Carla, Leopoldo, Elaine pela harmoniosa convivência, amizade, respeito e cooperação durante dois anos e meio;
- As amigas Maria Teresa, Soraia e Kely pela amizade carinho e apoio;
- Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular – IQ/USP, em especial à Marcela Mohallem pelas análises de espectroscopia Raman; Ao Centro de Microscopia

Eletrônica – CME/UFPR, em especial à Marcela Mohallem; pelas análises de MET;

- Ao Professor Ivo A. Hummelgüen e Michelle S. Meruvia do Departamento de Física da UFPR, pela grande colaboração;
- Ao Professor Antonio Sálvio Mangrich, Kátia Cylene Lombardi e Cristiane Regina Budziak pelas análises de UV-Vis modo refletância;
- A Professora Liliana Micaroni pela auxílio dado nas medidas de voltametria cíclica;
- A todos os professores da UFPR, em especial do Departamento de Química;
- Aos colegas de Pós-Graduação;
- Ao corpo técnico/administrativo do DQ-UFPR, pelo suporte técnico;
- A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a minha formação;
- Aos meus pais Luis Carlos e Soeli, à minha irmã Mariane, ao meu marido Tuta pelo amor, carinho amizade, apoio e incentivo desde a minha graduação.

ÍNDICE

Abreviaturas.....	iv
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xx
 CAPÍTULO 1 – Introdução.....	 1
1.1 Processo sol-gel.....	1
1.1.1 Histórico.....	1
1.1.2. Processo.....	3
1.1.3 Transição sol-gel.....	10
1.2 Óxido de Titânio (TiO ₂).....	13
1.2.1 TiO ₂ pelo processo sol-gel.....	15
1.3 Óxidos Mistos.....	18
1.4 Híbridos.....	20
1.5 Polímeros Condutores.....	22
1.6 Híbridos TiO ₂ /Pani.....	33

CAPÍTULO 2 – Objetivos.....	36
2.1 Objetivos Gerais.....	36
2.2 Objetivos Específicos.....	36
CAPÍTULO 3 – Parte Experimental.....	38
3.1 Síntese dos óxidos TiO_2 e do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ pelo processo sol-gel.....	38
3.2 Síntese dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$	40
3.2.1 Grupo I: Híbridos TiO_2/Pani – Adição da anilina anteriormente à reação de hidrólise.....	40
3.2.2. Grupo II: Híbridos TiO_2/Pani – Adição da anilina posteriormente à reação de hidrólise.....	42
3.2.3 Grupo III: Híbridos $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ – Adição da anilina anteriormente à reação de hidrólise.....	43
3.2.4 Grupo IV: Híbridos $(\text{TiSn})\text{O}_2/\text{Pani}$ – Adição da anilina posteriormente à reação de hidrólise.....	44
3.3 Métodos físicos de caracterização.....	46
3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	46
3.3.2 Análise Térmica.....	46
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	46

3.3.4 Difractometria de Raios-X.....	47
3.3.5 Espectroscopia UV-VIS.....	47
3.3.6 Voltametria Cíclica.....	47
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	48
3.3.8 Medidas de Condutividade.....	48
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão.....	49
4.1 Caracterização dos óxidos TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	49
4.2 Amostras híbridas TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$	58
4.3 Híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidos pela polimerização realizada diretamente no meio reacional.....	72
4.4 Síntese Eletroquímica dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$	105
4.5 Síntese química dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ a partir de $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ isolados do meio reacional.....	115
CAPÍTULO 5 – Conclusões.....	130
CAPÍTULO 6 – Trabalhos Futuros.....	133
CAPÍTULO 7 – Bibliografia.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a, b, c = parâmetros de cela unitária

Å = angstrons

ani = anilina

BE = base esmeraldina

BV = banda de valência

BC = banda de condução

°C = graus Celsius

cm = centímetro

CSA = ácido canforsulfônico

DBSA = ácido dodecilbenzenossulfônico

δ = deformação angular

d = distância de planos de difração

DRX = difração de raios – X

DSC = calorimetria diferencial exploratória

ECS = eletrodo saturado de calomelano

eV = elétronvolt

EXAFS = espectroscopia de absorção de raio – x estendido

h k l = índices de miller

IV-TF = infravermelho com transformada de Fourier

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

g = grama

h = hora

ITO = óxido de estanho e índio

IV = infravermelho

K = parâmetro que relacionada a quantidade de monômero e oxidante

kV = kilovolt

λ = comprimento de onda

LEDs = diodos eletroluminescentes

mA = miliampère

MET = microscopia eletrônica de transmissão

mg = miligrama

min = minuto

μL = microlitro

mL = mililitro

μm = micrômetro

mW = miliwatt

mV = milivolt

nm = nanômetro

Pani = polianilina

Pani/(CSPE) = polianilina/(clorosulfonato polietileno)

Pani/(SBS) = polianilina/(estireno – butadieno – estireno)

PC = polímeros condutores

PE = pernigranilina

% = porcentagem

pH = potencial hidrogênioônico

PMMA = polimetilmetacrilato

PPI = polipirrol

PSG = processo sol-gel

PSS = ácido poliestirenosulfônico

PVS = ácido polivinilsulfônico

s = segundo

S/cm = siemens/centímetro

SE = sal esmeraldina

θ = ângulo

TEOS = tetraetilortosilicato

TG = análise termogravimétrica

TIPP = tetraisopropóxido de titânio

UFPR = Universidade Federal do Paraná

UV-VIS = ultravioleta – visível

UV-VIS-NIR = ultra violeta – visível – infravermelho próximo

ν = estiramento

V = volt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas.....	4
Figura 2: Exemplo de algumas aplicações: células solares, sensores, lentes de alta precisão.....	6
Figura 3: Mecanismo de catálise ácida.....	8
Figura 4: Mecanismo de catálise básica.....	9
Figura 5: Dependência dos géis de sílica com o pH e com a concentração de eletrólito.....	10
FIGURA 6: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo sol-gel: a) sistema constituído por partículas coloidais dispersas; b) microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) viscosidade máxima; e) crescimento conjunto das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua.....	11
Figura 7: Estruturas cristalográficas do TiO_2 em suas diferentes formas: a) anatase, b) rutilo, c) bruquita.....	14
Figura 8: Coordenação do Ti nas diferentes formas estruturais do TiO_2 : rutilo, anatase e bruquita.....	14
Figura 9: Representação dos PC mais conhecidos, em sua forma neutra.....	24
Figura 10: Estrutura do pôlaron e do bipôlaron para a Pani e PPI. (a) baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron; (b) alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron.....	25

Figura 11: Estrutura dinâmica possível no transporte de carga no pôlaron.....	26
Figura 12: Formas de oxidação e redução da polianilina.....	28
Figura 13: Variação nos produtos de reação com a condutividade, em função dos valores de K, utilizando-se o $\text{KIO}_3(^0)$ e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (x) como agentes oxidantes.....	30
Figura 14: Efeitos do <i>doping</i> secundário na polianilina.....	32
Figura 15: Voltamograma típico da Pani.....	33
Figura 16: Fluxograma da síntese do TiO_2	39
Figura 17: Fluxograma da síntese do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	39
Figura 18: Fluxograma de obtenção dos híbridos TiO_2/Pani do Grupo I.....	41
Figura 19: Fluxograma de obtenção dos híbridos TiO_2/Pani do Grupo II.....	42
Figura 20: Fluxograma de obtenção dos híbridos $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ do Grupo III.	44
Figura 21: Fluxograma de obtenção dos híbridos $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ do Grupo IV.	45
Figura 22: Difrátogramas de raio-X. a) TiO_2 e b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	50
Figura 23: Representação esquemática dos grupos OH quimissorvidos na superfície de uma partícula de TiO_2	51
Figura 24: Espectros Raman: a) SnO_2 comercial, b) TiO_2 comercial, c) TiO_2 e d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	53
Figura 25: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. a) TiO_2 comercial, b) TiO_2 e c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	55
Figura 26: Espectros IV das amostras: a) TiO_2 e b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	56
Figura 27: Curvas de TG e DSC do TiO_2 (A) e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ (B) obtido pelo processo sol-gel.	57

Figura 28: Espectros IV das amostras óxido/monômero: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$, na região de 4000 a 2000 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1}	58
Figura 29: Espectros IV das amostras óxido/monômero: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2-A}$, na região de 4000 a 2000 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1}	59
FIGURA 30: Difratogramas de raios-X das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$. A = picos referentes à fase anatase, B = pico referente à fase bruquita.....	62
FIGURA 31: Difratogramas de raio-X das seguintes amostras: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2-A}$...	64
Figura 32: Esquema representativo da organização lamelar das cadeias em tiolatos de prata, formando um arranjo periódico de um supercristal.....	64
Figura 33: Difratogramas de raio-X da amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$: a) amostra após excessiva lavagem, b) amostra bruta (sem lavar).....	65
Figura 34: Curvas termogravimétricas das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$	66
Figura 35: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$	67
Figura 36: Curvas termogravimétricas das amostras: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2-A}$	68
Figura 37: Curvas DSC das amostras: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c)	

(Ti,Sn)O ₂ /Ani.1-A, d) (Ti,Sn)O ₂ /Ani.2, e) (Ti,Sn)O ₂ /Ani.2-A.....	68
---	----

Figura 38: Curvas termogravimétricas das amostras híbridas TiO₂/Pani

formadas diretamente no meio reacional. a) TiO₂, b) TiO₂/Pani.4, c)

TiO ₂ /Pani.2, d)TiO ₂ /Pani.4-A, e) TiO ₂ /Pani.2-A.....	73
--	----

Figura 39: Curvas DSC das amostras híbridas TiO₂/Pani formadas

diretamente no meio reacional. a) TiO₂, b) TiO₂/Pani.2, c) TiO₂/Pani.2-A,

d)TiO ₂ /Pani.4, e) TiO ₂ /Pani.4-A.....	73
--	----

Figura 40: Curvas termogravimétricas das amostras híbridas (Ti,Sn)O₂/Pani

formadas diretamente no meio reacional. a) (Ti,Sn)O₂, b) (Ti,Sn)O₂/Pani.4, c)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, e) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	75
--	----

Figura 41: Curvas DSC das amostras híbridas (Ti,Sn)O₂/Pani formadas

diretamente no meio reacional. a) (Ti,Sn)O₂, b) (Ti,Sn)O₂/Pani.2, c)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4, e) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	76
--	----

Figura 42: Espectros IV das amostras dos Grupos I e II, polimerizadas

diretamente no meio reacional. a) TiO₂/Pani.2, b) TiO₂/Pani.2-A, c)

TiO ₂ /Pani.4, d) TiO ₂ /Pani.4-A.....	79
--	----

Figura 43: Espectros IV das amostras dos Grupos III e IV, polimerizadas

diretamente no meio reacional. a) (Ti,Sn)O₂, b) (Ti,Sn)O₂/Pani.2, c)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4, e) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	80
--	----

Figura 44: Espectros Raman das Amostras TiO₂/Pani: a) TiO₂/Pani.2, b)

TiO ₂ /Pani.2-A, c) TiO ₂ /Pani.4, d) TiO ₂ /Pani.4-A, e) TiO ₂	83
---	----

Figura 45: Espectros Raman das Amostras (Ti,Sn)O₂/Pani: a)

(Ti,Sn)O₂/Pani.2, b) (Ti,Sn)O₂/Pani.2-A, c) (Ti,Sn)O₂/Pani.4, d)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A, e) (Ti,Sn)O ₂	83
Figura 46: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras TiO ₂ /Pani: a) TiO ₂ /Pani.2, b) TiO ₂ /Pani.2-A, c)TiO ₂ /Pani.4, d) TiO ₂ /Pani.4-A, e) TiO ₂	87
Figura 47: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras (Ti,Sn)O ₂ /Pani: a) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2, b) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A, e) (Ti,Sn)O ₂	87
Figura 48: Difratoograma de raio-X das amostras híbridas TiO ₂ /Pani. a) TiO ₂ , b) TiO ₂ /Pani.2, c) TiO ₂ /Pani.2-A, d) TiO ₂ /Pani.4 e) TiO ₂ /Pani.4-A.....	90
Figura 49: Difratoograma de raio-X das amostras híbridas (Ti,Sn)O ₂ /Pani. a) (Ti,Sn)O ₂ , b) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4 e) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	90
Figura 50: Micrografias TEM da amostra híbrida : (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2 pertencente ao grupo III.....	93
Figura 51: Micrografias TEM da amostra híbrida : (Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A pertencente ao grupo III.....	94
Figura 52: Micrografias TEM da amostra híbrida : (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A pertencente ao grupo IV.....	95
Figura 53: Micrografias TEM da amostra híbrida : TiO ₂ /Pani.2-A pertencente ao grupo I.....	96
Figura 54: Esquema representativo do deslocamento de bandas no espectro UV-Vis, modo refletância.....	97
Figura 55: Voltamograma das amostras híbridas TiO ₂ /Pani. a) TiO ₂ /Pani.2, b)	

TiO ₂ /Pani.2-A, c) TiO ₂ /Pani.4, d) TiO ₂ /Pani.4-A.....	99
---	----

Figura 56: Voltamograma das amostras híbridas (Ti,Sn)O₂/Pani. a)

(Ti,Sn)O₂/Pani.2, b) (Ti,Sn)O₂/Pani.2-A, c) (Ti,Sn)O₂/Pani.4, d)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	99
--------------------------------------	----

Figura 57: Esquema de representação das reações de *cross-linking* entre as

cadeias da polianilina.....	100
-----------------------------	-----

Figura 58: Medidas de condutividade das amostras híbridas TiO₂ em lâminas comuns silanizadas com contato de ouro. a) TiO₂/Pani.2, b) TiO₂/Pani.2-A, c)

TiO ₂ /Pani.4, d) TiO ₂ /Pani.4-A.....	102
--	-----

Figura 59: Medidas de condutividade das amostras híbridas (Ti,Sn)O₂ em lâminas comuns silanizadas com contato de ouro. a) (Ti,Sn)O₂/Pani.2, b)

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A.....	102
--	-----

Figura 60: Esquema de formação dos híbridos óxido/Pani. (A) baixa adição

inicial de anilina; (B) alta adição inicial de anilina.....	106
---	-----

Figura 61: Voltametria cíclica da amostra TiO₂/Ani.1. a) dois primeiros ciclos,

b) terceira e quarta ciclagem, c) quinta e sexta ciclagem, d) sétima à décima

ciclagem.....	107
---------------	-----

Figura 62: Amostra TiO₂/Ani.2 submetida a vinte ciclagens promovendo a

polimerização eletroquímica. Cada voltamograma, de a até j, representa dois

ciclos.....	108
-------------	-----

Figura 63: Amostra (Ti,Sn)O₂/Ani.1 submetida a ciclagens promovendo a

polimerização eletroquímica. De a até h, cada voltamograma possui dois

ciclos; de i até n, cada voltamograma possui dez ciclos, totalizando 74 ciclos....	109
--	-----

Figura 64: Amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$ submetida a ciclagens promovendo a polimerização eletroquímica. De a até i, cada voltamograma possui duas ciclagens, de m até q, cada voltamograma possui dez ciclagens, totalizando 74 ciclos.....	111
Figura 65: Mecanismo de degradação para a polianilina proposta por Kobayashi e colaboradores.....	114
Figura 66: Espectros Infravermelho das amostras híbridas TiO_2 , obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO_2/Ani e $\text{TiO}_2/\text{Ani-A}$. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$	116
Figura 67: Espectros Infravermelho das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, obtidas após a etapa de secagem das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani-A}$. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$	116
Figura 68: Espectros Raman das amostras híbridas TiO_2/Pani , após a etapa de secagem das amostras $\text{TiO}_2/\text{Anilina}$. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$.	117
Figura 69: Espectros Raman das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, após a etapa de secagem das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Anilina}$. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$	118
Figura 70: Difratomogramas de raio-X das amostras híbridas TiO_2 obtidas após a secagem das amostras TiO_2/Ani e $\text{TiO}_2/\text{Ani-A}$, a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$	120
Figura 71: Difratomogramas de raio-X das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ obtidas após a secagem das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani-A}$. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$,	

b) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1-A, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.3, e)	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3-A.....	120
Figura 72: Curvas termogravimétricas das amostras: a) TiO ₂ , b) TiO ₂ /Pani.3,	
c) TiO ₂ /Pani.1-A, d) TiO ₂ /Pani.1.....	122
Figura 73: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) TiO ₂ , b) TiO ₂ /Pani.1, c)	
TiO ₂ /Pani.1-A, d) TiO ₂ /Pani.3.....	122
Figura 74: Curvas termogravimétricas das amostras: a) (Ti,Sn)O ₂ , b)	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.3-A.....	123
Figura 75: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) (Ti,Sn)O ₂ ,	
b)(Ti,Sn)O ₂ /Pani.1, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.3, d) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.3-A.....	123
Figura 76: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras	
híbridas TiO ₂ obtidas após a secagem das amostras TiO ₂ /Anilina. a)	
TiO ₂ /Pani.1, b) TiO ₂ /Pani.1-A, c) TiO ₂ /Pani.3, d) TiO ₂ /Pani.3-A, e) TiO ₂	126
Figura 77: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras	
híbridas (Ti,Sn)O ₂ obtidas após a secagem das amostras (Ti,Sn)O ₂ /Anilina. a)	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.1, b) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.3, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1-A, d)	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3-A, e) (Ti,Sn)O ₂	127
Figura 78: Voltamogramas das amostras híbridas TiO ₂ /Pani, obtidas após a	
etapa de secagem da amostra TiO ₂ /Ani: TiO ₂ /Pani.1, TiO ₂ /Pani.3.....	127
Figura 79: Voltamogramas das amostras híbridas (Ti,Sn)O ₂ /Pani, obtidas	
após a etapa de secagem da amostra (Ti,Sn)O ₂ /Ani. a) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1, b)	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3, c) (Ti,Sn)O ₂ /Pani.1-A.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras dos híbridos do tipo óxido/polímero obtidas neste trabalho.....	45
Tabela 2: Dados obtidos através do difratograma de raio-X para os óxidos: TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	52
Tabela 3: Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras TiO_2/Ani , da anilina e do cátion anilínio.....	60
Tabela 4: Dados obtidos das curvas de TG e DSC para as amostras híbridas TiO_2/Ani	69
Tabela 5: Dados obtidos das curvas de TG e DSC para as amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$	71
Tabela 6: Dados das curvas de TG e DSC das amostras híbridas TiO_2/Pani dos Grupos I e II.....	74
Tabela 7: Dados das curvas de TG e DSC das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ dos Grupos III e IV.....	77
Tabela 8: Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras dos grupos I e II obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional.....	81
Tabela 9: Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras dos grupos III e IV obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional.....	82
Tabela 10 - Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros	

Raman das amostras TiO_2/Pani obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional.....	85
Tabela 11 - Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros	
Raman das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional.....	86
Tabela 12 - Dados obtidos pela espectroscopia UV-VIS-NIR- modo refletância, para as amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ das bandas π -pôlaron.....	
88	
Tabela 13 - Tamanhos das partículas dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, obtidas pela equação de Scherrer.....	
91	
Tabela 14 - Valores de condutividade média para cada amostra híbrida TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$	
103	
Tabela 15 - Dados obtidos dos tamanhos dos cristalitos da amostras híbridas TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$	
119	
Tabela 16 - Dados de TG e DSC das amostras híbridas TiO_2/Pani obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO_2/Ani	
124	
Tabela 17 - Dados de TG e DSC das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidas após a etapa de secagem das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$	
125	

RESUMO

Esta dissertação objetivou o desenvolvimento de rotas sintéticas para híbridos formados entre nanopartículas de TiO_2 e a polianilina e entre nanopartículas de óxido misto de titânio e estanho $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ e a polianilina. Ambos os óxidos foram obtidos através do processo sol-gel, utilizando-se isopropóxido de titânio e tetracloreto de estanho como precursores.

O processo sol-gel é uma rota de obtenção de óxidos inorgânicos a partir de reações de hidrólise e policondensação de precursores moleculares. Híbridos diferentes foram produzidos através de modificações no processo sol-gel que conduz à síntese dos óxidos. Basicamente, foram realizadas sínteses através dos seguintes procedimentos: i) mistura da anilina com o(s) precursor(es) moleculares, anteriormente à realização da hidrólise; ii) adição da anilina ao meio reacional após a formação da mistura coloidal contendo o óxido; iii) para ambas as situações anteriores, adição de duas diferentes quantidades de anilina. A polimerização de todas as amostras deu-se através da reação dos óxidos contendo a anilina com uma solução ácida de persulfato de amônio, que atua como agente oxidante da anilina, levando à formação da polianilina. Tal polimerização foi conduzida, em todas as rotas sintéticas, de duas diferentes maneiras: i) através da adição da solução oxidante diretamente ao meio reacional onde o óxido (contendo a anilina) foi sintetizada, e ii) diretamente no sólido do tipo óxido/anilina que foi previamente isolado do meio reacional.

Todas as amostras foram caracterizadas através das seguintes técnicas: espectroscopia IV-TF, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis-NIR em modo de reflectância difusa, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial exploratória, voltametria cíclica, e medidas de condutividade elétrica. Algumas amostras também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão.

Através deste conjunto de técnicas, foi possível chegar às seguintes conclusões: i) toda a amostra nas quais a polimerização foi realizada diretamente no meio reacional produziram híbridos com a polianilina em sua forma condutora, o sal esmeraldina. Tal fato não ocorreu quando a polimerização foi realizada a partir das amostras óxido/anilina isoladas do meio reacional; ii) a presença da anilina/polianilina não altera a estrutura do óxido; iii) não há diferença significativa entre as amostras obtidas através da adição da anilina nas etapas pré ou pós hidrólise; iv) a anilina tem maior afinidade pelo $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ que pelo TiO_2 ; v) a quantidade inicial de anilina tem influência significativa na característica da polianilina formada, e conseqüentemente na do híbrido. Amostras com menores quantidades de anilina produzem híbridos com o óxido misto com estrutura tipo *core-shell*; vi) todos os híbridos obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional apresentam eletroatividade e eletrocromismo; vii) a condutividade das amostras depende da quantidade de polímero presente.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a viabilidade de obtenção dos híbridos de acordo com a sistemática proposta.

Palavras-Chave: óxido de titânio, óxidos mistos, processo sol-gel, híbridos, nanocompósitos, polianilina.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1) Processo sol-gel

1.1.1) Histórico

O método de obtenção de materiais a partir de precursores moleculares, conhecido como processo sol-gel, não é exatamente novo. O interesse pelo processo sol-gel começou por volta de 1800 e chegou ao auge após a Segunda Guerra Mundial, com a sua utilização para a produção de pastilhas nucleares, com o objetivo de se eliminar ao máximo os espaços vazios dentro dos materiais [1]. Tudo começou com o estudo sobre a sílica gel, pelos pesquisadores Ebelman e Graham, que observaram que a hidrólise do tetraetilortossilicato, $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$, sob condições ácidas produzia um material parecido com o vidro. Entretanto, devido ao tempo de secagem ter sido muito longo, e devido à existência de fraturas no material, o interesse tecnológico ligado ao processo, na época, foi pequeno. Passado este período, em 1920 os químicos foram novamente estimulados pelo processo, devido à possibilidade de formação de estruturas complexas, como o fenômeno dos anéis de Liesegang (sendo estes formados pela precipitação periódica), e o crescimento de cristais chegando a *géis* [2].

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época, Kistler mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições planejadas [3]. Isto permitiu demonstrar a existência da estrutura sólida no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. Neste mesmo tempo, os mineralogistas demonstraram grande interesse no uso do processo para a preparação de pós homogêneos no estudo de equilíbrio de fases [4]. Este método foi

popularizado na comunidade de cerâmicas por Roy e colaboradores [5-8], que reconheceram o grande potencial do processo, obtendo altos níveis de homogeneidade em géis coloidais, e no período de 1950 a 1960 obtiveram cerâmicas formadas a partir de óxidos de Al, Si, Ti, Zr e muitos outros metais que não eram usados tradicionalmente na obtenção de cerâmicas [2]. Um trabalho muito mais sofisticado foi feito na indústria nuclear, com o objetivo de preparar pequenas esferas (10 μm de diâmetro) de óxidos radioativos que foram colocadas dentro de células combustíveis em reatores nucleares [4]. Durante este período, Iler desenvolveu o trabalho pioneiro sobre a química da sílica que levou ao desenvolvimento do pó de sílica coloidal [2]. No final dos anos 60, Dislich [9] mostrou a viabilidade de preparar vidros com vários componentes, controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante transição sol-gel [9]. Desde então o processo sol-gel possui aplicações nas mais diversas áreas da tecnologia. No final dos anos 70, muitos grupos de pesquisa aplicaram o processo na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como moldes para a fabricação de fibras óticas, enquanto outro grupo, do professor Sakka no Japão [10], mostrou a possibilidade de preparar fibras diretamente a partir de géis [10]. O maior desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando o grupo do professor Schmidt do Instituto GmbH (Alemanha) [11], preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas [12].

O processo sol-gel evitou a geração de partículas perigosas (pó) produzidas no processo convencional na indústria da cerâmica, facilitou a formação de esferas, fibras cerâmicas que foram desenvolvidas por várias companhias, mas a explosão

foi datada por Yodas e Yamane que produziram monolitos controlando a etapa de secagem dos géis [12].

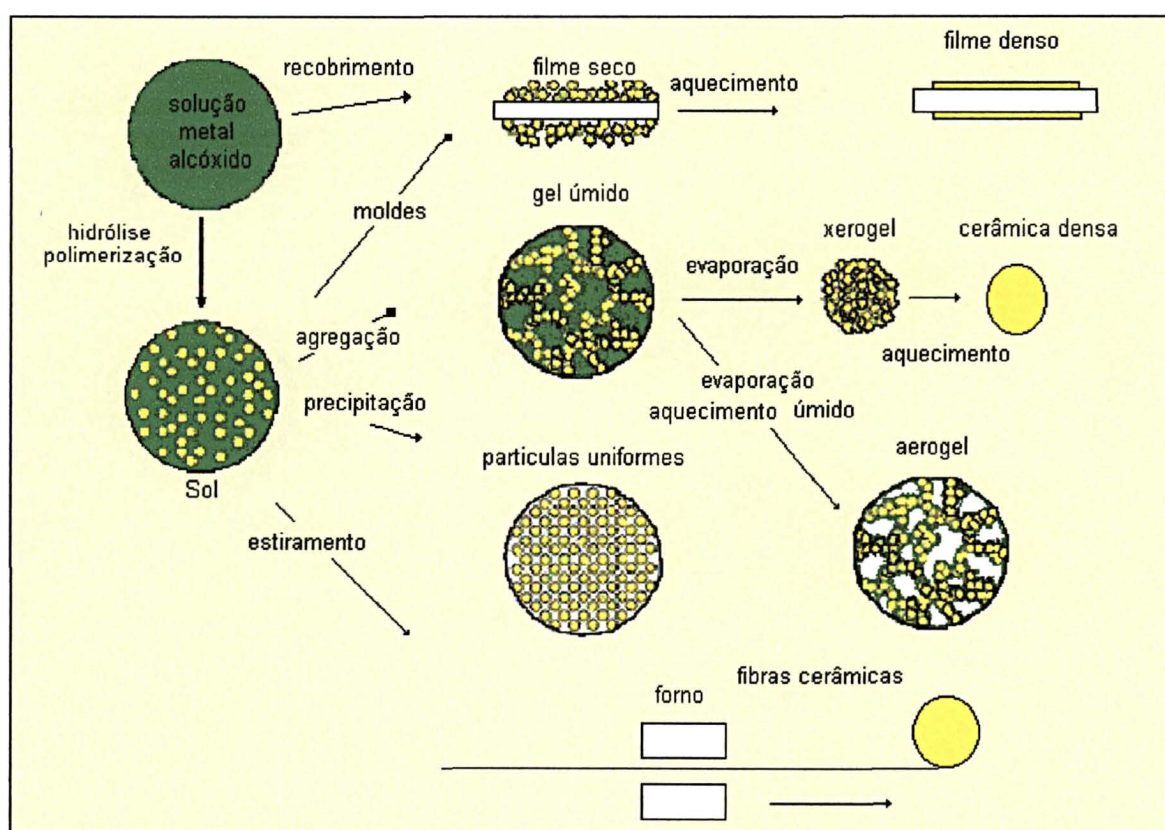
Durante as últimas décadas tem sido enorme o progresso na ciência dos materiais. Um exemplo seria o uso de recobrimento de superfícies na indústria automobilística, que desenvolve camadas que, quando aplicadas sobre a pintura, são repelentes naturais da poeira e da água. Além disso, o processo envolve uma grande interdisciplinariedade entre a química e as ciências dos materiais, interligando as áreas específicas da físico-química, química orgânica, química inorgânica, química de superfície, física de superfície e micromecânica [1,2].

1.1.2) O processo

Quando partículas relativamente grandes, como grãos de areia, são agitadas com água, o sistema resultante é claramente heterogêneo, as fases água e areia podem ser visualizadas individualmente e se separam por gravidade. Quando “partículas” muito menores, como moléculas de açúcar, são dispersas em água, elas formam uma mistura homogênea, uma solução, na qual as partículas dispersas são invisíveis e impedidas de precipitar pelo movimento molecular. Entre as duas classificações existe uma intermediária, a dispersão coloidal, onde as partículas dispersas são pequenas para serem visualizadas individualmente, não formam sedimentos e nem podem ser separadas por filtração comum [13]. Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (~1-100 nm), que forças gravitacionais são insignificantes, possuindo interações de pequeno alcance, como as de Van der Waals. Os tipos diferentes de colóides incluem o *sol*, que é uma

dispersão de partículas coloidais em um líquido e o *gel*, uma dispersão de um líquido num sólido, sendo que ambas as fases, dispersa e dispersante, se distribuem uniformemente pelo sistema [4,13].

Podemos definir o processo sol-gel como uma rota de preparação de um material inorgânico, a partir de reações de precursores moleculares em solução, e, por meio deste processo, controlar a produção de monolitos, fibras, filmes ou partículas extremamente pequenas, por meio da manipulação de suas propriedades, e chegar a materiais com novas características, de acordo com o representado esquematicamente na Figura 1 [1].



Fonte: <http://www.solgel.com>

Figura 1: Esquema de obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas.

A química do processo sol-gel é baseada em reações de “polimerização” inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos [12]. Os precursores consistem de espécies contendo um elemento metálico rodeado por vários ligantes, são muito reativos e reagem rapidamente com a água. Os precursores mais comumente utilizados são os chamados alcóxidos metálicos, como por exemplo o $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Alcóxidos são formados pela remoção de um próton proveniente de uma molécula de álcool, formando um grupamento alcóxi, do tipo metoxi ($\bullet\text{OCH}_3$) ou etoxi ($\bullet\text{OCH}_2\text{CH}_3$). Alcóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, ou seja, possuem ligação do tipo metal-oxigênio-carbono. O mais estudado é o tetraetóxido de silício ou também chamado de tetraetilortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. [3].

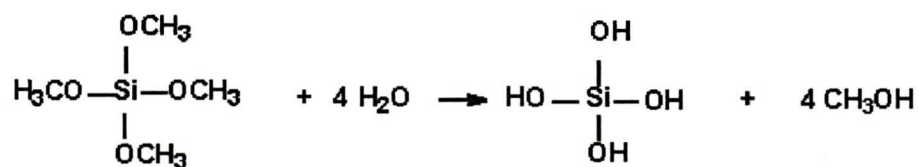
Resumindo, o processo sol-gel consiste em uma rota de preparação de materiais inorgânicos a partir de reações de precursores adequados em solução. Os materiais são obtidos com alta pureza, homogeneidade e temperaturas mais baixas que as empregadas nos métodos tradicionais. Outras vantagens do processo sol-gel incluem a possibilidade de controle da estrutura do material em nível nanométrico e a produção desses em diversas formas físicas como matrizes porosas, fibras, filmes e monólitos. Alguns materiais obtidos através do processo sol-gel estão ilustrados na Figura. 2 [1, 14].



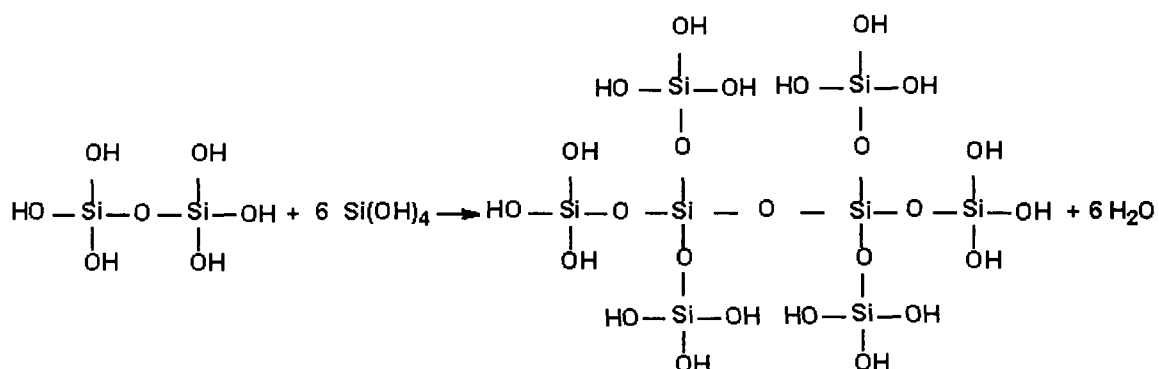
Figura 2: Exemplo de algumas aplicações: células solares, sensores, lentes de alta precisão.

As principais etapas envolvidas na transformação de um precursor molecular num óxido inorgânico, através do processo sol-gel, podem ser sumarizadas nas etapas de hidrólise e policondensação do precursor, cuja descrição, no exemplo clássico de obtenção de sílica, pode ser realizada como se segue:

a) Hidrólise do precursor, levando à formação de ligações **Si—OH**:



b) Condensação das espécies $\text{Si} - \text{OH}$, levando à formação de ligações $(-\text{Si} - \text{O} - \text{Si}-)$



Na primeira etapa a hidrólise é realizada via uma adição nucleofílica da água ao metal, pois a alta eletronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de condensação das espécies $\text{M}-\text{OH}$, leva à formação de ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. A água e o álcool, obtidos como produtos da reação, permanecem nos poros da rede. Esta etapa é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais:

1) oxilação:



2) oxilação:



A ocorrência de vários estágios de hidrólise e condensação resulta na formação de uma rede MO_n . Quando existem um número suficiente de ligações $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ em uma determinada região, ocorre a formação, por efeito cooperativo, de partículas coloidais

ou cadeias poliméricas lineares dispersas no líquido (sol), com a superfície repleta de grupamentos OH.

Essas etapas de condensação podem ser catalisadas por bases ou ácidos, de modo que a cinética de oxilação é fortemente dependente do pH. No caso da sílica, em meio ácido obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais).

Os mecanismos de catálise ácida ou básica são os seguintes:

a) Mecanismo de catálise ácida:

Em condições ácidas, o grupamento alcóxido é protonado rapidamente. A densidade eletrônica do átomo de silício é diminuída, fazendo-o mais eletrofílico e mais susceptível a ataques da água, resultando na formação de um estado de transição pentacoordenado com um mecanismo do tipo SN_2 [4]. O estado de transição decompõe-se por deslocamento, produzindo álcool e invertendo o tetraedro de silício, como mostrado na Figura 3.

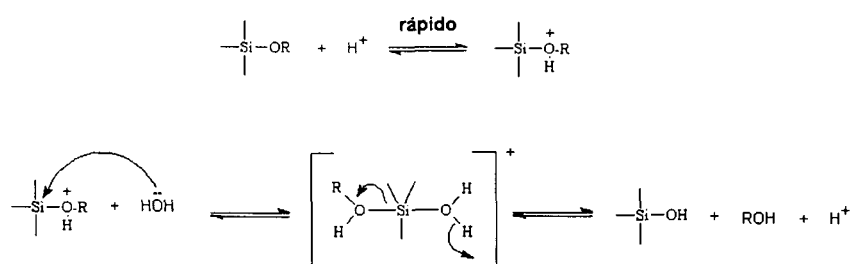


Figura 3: Mecanismo de catálise ácida.

b) Mecanismo de catálise básica:

A hidrólise, quando realizada por meio de catálise básica com, procede muito mais lentamente que a hidrólise ácida, quando utilizada a mesma concentração de

catalisador [15]. Embora a hidrólise seja lenta, ela tende a ser completa e irreversível [16]. Os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido tendem a repelir-se do grupo nucleofílico, OH^- . Sob as condições básicas é típico que ocorra a dissociação da água para produzir ânions OH^- em uma primeira etapa rápida [17]. O ânion OH^- é então mais propenso ao ataque ao átomo de silício. Um mecanismo tipo $\text{S}_\text{N}2$ tem sido proposto no qual o OH^- substitui o grupamento OR com inversão do tetraedro de silício, como na Figura 4.

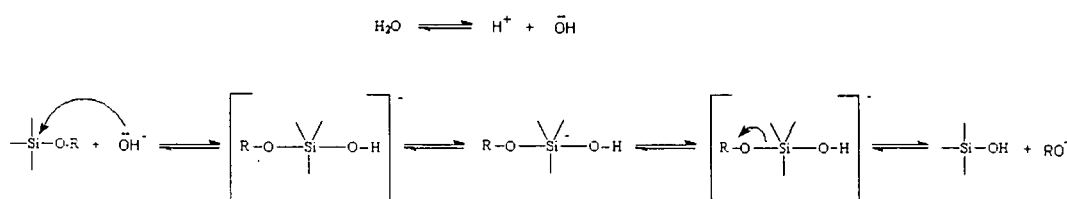


Figura 4: Mecanismo de catálise básica

Acima de pH 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais, que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Esses fenômenos permitem controlar a cinética da transformação sol-gel e a estrutura das espécies condensadas, como ilustra a Figura 5 [12].

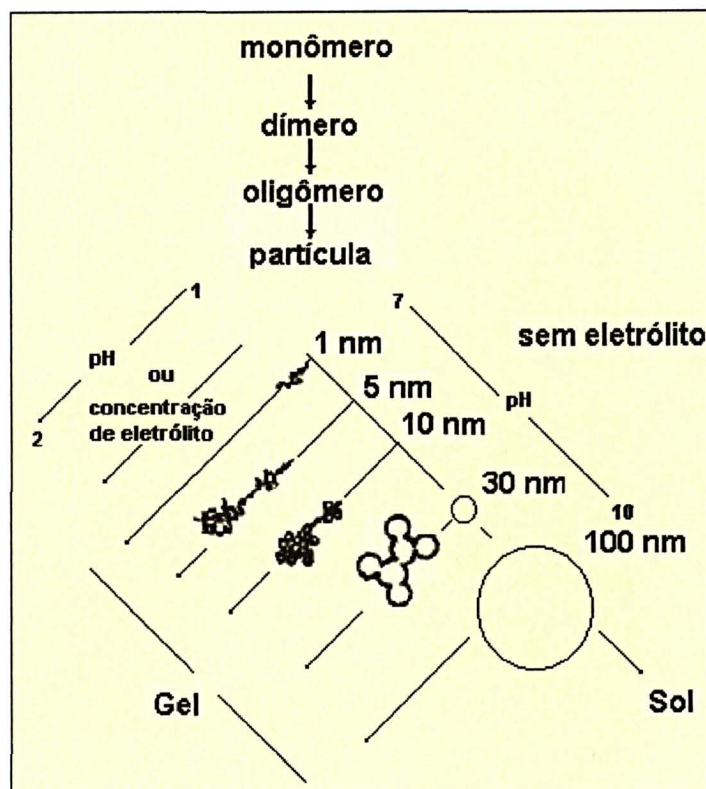


Figura 5: dependência dos géis de sílica com o pH e com a concentração de eletrólito.

1.1.3) A transição sol-gel

Inicialmente, após a etapa de hidrólise, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas no líquido, chamado de sol. Nesta situação o sistema possui baixa viscosidade e pode ser moldado. De acordo com o elemento metálico, com o passar do tempo, as partículas coloidais tendem a agregar-se, tornando-se um retículo tridimensional. As regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total, situação onde a viscosidade é máxima, o sistema atinge o ponto de gel, onde uma cadeia rígida interconectada com poros de dimensão submicrométricas passa a comportar-se como um sólido elástico. Esta

etapa é conhecida como gelação. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, formando uma rede contínua por todo o sistema [2].

Para obtermos um gel quimicamente estável e resistente é necessário retirar a água e o álcool presente nos poros do gel, ocorrendo uma contração do material que passa a ser chamado de xerogel (gel seco). Um tratamento térmico a altas temperaturas é feito a fim de obter uma densificação, onde os poros são eliminados e a densidade, no caso da sílica, torna-se equivalente à do quartzo ou da sílica fundidos. As várias etapas descritas anteriormente estão esquematicamente representadas na Figura 6 [2].

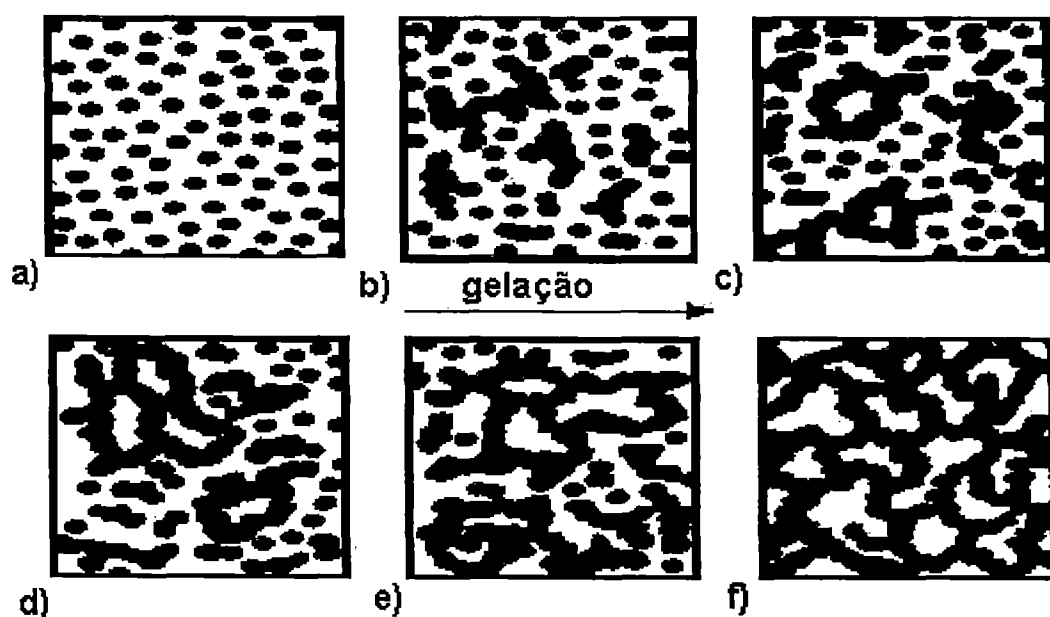


FIGURA 6: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo sol-gel: a) sistema constituído por partículas coloidais dispersas; b) microgéis; c) crescimento dos microgéis; d) viscosidade máxima; e) crescimento das cadeias estruturadas; f) formação da rede contínua [18].

Além da sílica, que é o sistema mais estudado e compreendido, vários óxidos semicondutores de metais de transição têm sido preparados pelo processo sol-gel

(PSG). Spooten e colaboradores [19] prepararam o $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ pelo PSG e estudaram suas propriedades magnéticas e de magnetorresistividade; Bastow [20], sintetizaram o TiO_2 na estrutura bruquita pelo PSG com o método hidrotérmico; Alexander e colaboradores [21] prepararam Fe_2O_3 pelo PSG usando sais de ferro (III) em vários tipos de solventes orgânicos; Yu e colaboradores [22] prepararam TiO_2 mesoporoso pelo PSG com estruturas bicristalinas (anatase e bruquita), sob alta intensidade de irradiação ultrassom; Wang e colaboradores [23,24] sintetizaram nanocristalitos de TiO_2 em vários tipos de soluções alcoólicas e TiO_2 mesoporoso com alta área superficial; Ristic e colaboradores [25] prepararam SnO_2 em escala nanométrica pelo PSG; Gotic e colaboradores [26] prepararam o V_2O_5 pelo PSG sob condições bem definidas e detectaram uma estrutura tipicamente amorfa com traços de cristalização.

Uma grande vantagem do PSG consiste na possibilidade de formar óxidos mistos, através de uma rigorosa escolha de precursores [27]. O PSG tem sido usado para preparar os mais diferentes óxidos mistos, tais como: $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ [28], $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ [29,30], $\text{ZrO}_2 - \text{WO}_3$ [31], $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [32], $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [33,34], $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ [35,36], $\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$ [37,38], $\text{TiO}_2 - \text{IrO}_2$ [37,38,39], $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [40,41], $\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$ [42], $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ [43], $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ [44], $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ [45], $\text{MoO}_3 - \text{TiO}_2$ [46] e $\text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ [47], $\text{TiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ [48]. As propriedades e características de óxidos mistos serão tratadas adiante.

Conforme mencionado anteriormente, vários óxidos de metais de transição têm sido preparados pelo processo sol-gel. Depois da sílica, o TiO_2 , objeto de estudo neste trabalho, é o mais estudado. Algumas características destes materiais serão tratadas a seguir.

1.2) ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

O óxido de titânio, um material com um grande número de aplicações, é tradicionalmente usado como pigmento branco, sendo encontrado em uma grande variedade de produtos, incluindo tintas, plásticos, papéis, gêneros alimentícios, cosméticos e produtos farmacêuticos [49].

O maior emprego dos pigmentos de dióxido de titânio (em torno de 50%) é na fabricação de tintas e vernizes, devido ao seu alto índice de refração, opacidade, poder de encobrir imperfeições das superfícies onde são aplicados, inércia química e toxicidade nula. O segundo maior campo é na indústria de papel, na fabricação de papel fotográfico e de todo tipo de papel para impressão, exceto de jornal. Outras grandes aplicações são na indústria de borrachas de pneus, esmaltes para porcelanas, encerados, revestimentos de paredes e fibras de vidro [50].

Além disso, devido às suas propriedades químicas, mecânicas e ópticas, tem sido usado em sensores de gás, filmes ópticos, guias de onda, células fotovoltaicas e células solares, sendo também um candidato promissor para materiais dielétricos e capacitores ultrafinos, devido à sua constante dielétrica [49,51]. Outra aplicação é na fotocatalise heterogênea, método proposto para a descontaminação em tratamento de efluentes [52-54]. O óxido de titânio é um material dielétrico que se comporta como um semicondutor de *gap*-largo. É um sólido cristalino estável, anfótero e polimorfo, existindo em três formas cristalinas fundamentais: rutilo, anatase e bruquita [51,55].

Na Figura 7 estão representadas as estruturas rutilo, anatase e bruquita e na Figura 8 apresenta-se a coordenação do titânio em cada estrutura [56].

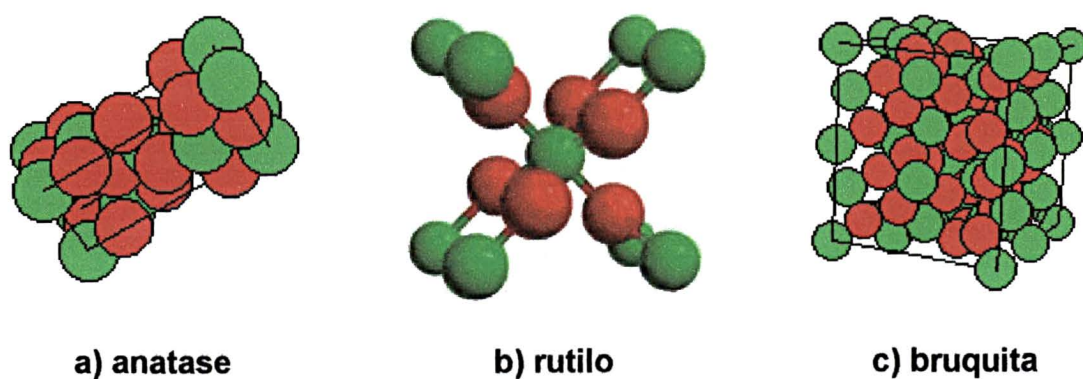


Figura 7: Estruturas cristalográficas do TiO_2 em suas diferentes formas.

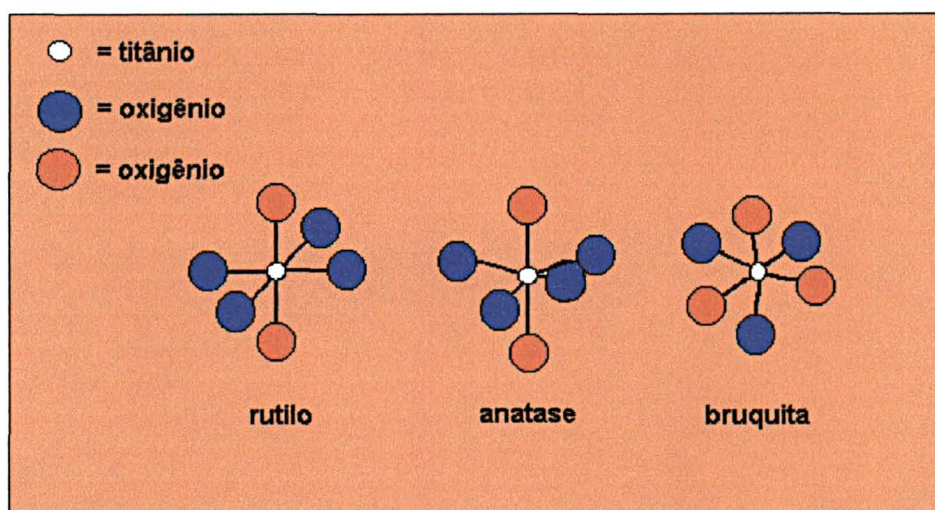


Figura 8: Coordenação do Ti nas diferentes formas estruturais do TiO_2 : rutile, anatase e brookite.

Na estrutura tetragonal do rutile os átomos de titânio têm número de coordenação igual a seis, com cada átomo de titânio coordenado a dois átomos de oxigênio a 2,01 Å e outros quatro a 1,92 Å, dando origem a um octaedro distorcido. Os átomos de oxigênio possuem número de coordenação três. O rutile cristaliza-se no grupo espacial $P4_2/mnm$ (retículo primitivo), grupo de ponto igual a $4/mmm$, com os seguintes parâmetros de cela unitária $a = 4,59 \text{ Å}$, $c = 2,96 \text{ Å}$; $Z = 2$ [57,58].

Na estrutura tetragonal da anatase, cada átomo de titânio está rodeado, por dois átomos de oxigênio a 1,95 Å e outros quatro átomos a 1,91 Å. A cela unitária possui: $a = 3,78 \text{ Å}$, $c = 9,51 \text{ Å}$; $Z = 4$, e cristaliza no grupo espacial I_{41}/amd , com grupo de ponto de $4/mmm$ [57,58]. A diferença estrutural entre as duas fases está na disposição mútua dos octaedros de oxigênio: na estrutura anatase as arestas comuns do topo e da base do octaedro são perpendiculares entre si, enquanto que no rutilo as arestas comuns são paralelas e diametralmente opostas [57].

A estrutura da bruquita é ortorrômbica e apresenta cada átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. A estrutura difere do rutilo e da anatase pela disposição relativa dos octaedros de oxigênio, que se dispõem em zig-zag. A bruquita cristaliza-se no grupo espacial $Pbca$, grupo de ponto igual a mmm , e possui os seguintes parâmetros de cela unitária: $a = 5,45 \text{ Å}$, $b = 9,18 \text{ Å}$, $c = 5,15 \text{ Å}$; $Z = 8$ [57,58].

Entre as três formas cristalográficas do TiO_2 , o rutilo é a fase termodinamicamente estável e tem sido largamente aplicada nas áreas de tintas, cosméticos, suporte em catálises e fotocatalise. A forma anatase é favorecida no campo da fotoeletroquímica e das células solares, possui dureza superior à do vidro e índice de refração elevado. As propriedades funcionais do TiO_2 estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina [51,59].

1.2.1) TiO_2 pelo processo sol-gel

Existem vários métodos descritos na literatura para a obtenção de óxidos de titânio, sendo que a síntese pelo PSG é amplamente usada, obtendo-se óxidos com

partículas em escala nanométrica com excelente homogeneidade química, além da possibilidade de obtenção de estruturas metaestáveis a baixa temperatura de reação, levando a materiais com extrema pureza. Além disso, de acordo com as condições de síntese empregadas (tipo de alcóxido precursor, catálise, taxa de hidrólise, temperatura, razão água/alcóxido, etc) pode-se obter o TiO_2 nas diferentes estruturas cristalinas e com diferentes morfologias e tamanhos de partículas [14,49,51].

Por exemplo, Giannelis e colaboradores [60,61] hidrolisaram o isopropóxido de titânio sob condições ácidas, neutras e básicas, e descobriram que os sistemas catalisados por ácido e base produzem TiO_2 amorfo, enquanto que a hidrólise neutra resulta em uma mistura das fases anatase e brookita. Larbot e colaboradores também hidrolisaram o isopropóxido de titânio e obtiveram óxido de titânio amorfo, que cristalizou como anatase após aquecimento a 180°C [62].

Matijevic e colaboradores produziram TiO_2 na estrutura rutilo, após hidrólise lenta em solução ácida contendo íons sulfato [63].

O método utilizado para a preparação do sistema tem reflexos nas propriedades de superfície e na atividade do óxido, que por sua vez são influenciadas pela estrutura cristalina, área de superfície, distribuição de tamanho das partículas, porosidade, *band gap* e densidade de grupos OH na superfície do óxido [64].

Na reação de hidrólise do isopropóxido de titânio em excesso de água, seguido pela adição de certa quantidade de ácido, ocorre a peptização, isto é, passagem do estágio de colóide floculado para o estado de dispersão no meio reacional. Dependendo do ácido utilizado (e da sua quantidade) formam-se as diferentes estruturas. Por exemplo, baixa quantidade de ácido produz materiais com poros maiores e mais abertos. O aquecimento da mistura de reação reduz o tempo

requerido para a peptização [14,65,66]. Wang utiliza baixas concentrações de HCl favorecendo a formação da estrutura anatase, enquanto concentração mais alta favorece a formação da estrutura rutilo [23].

O solvente utilizado no processo também é de extrema importância, pois o tipo do álcool interfere diretamente na estrutura do óxido formado. Segundo Wang e seus colaboradores, o uso de etanol, *n*-propanol e isopropanol resulta na formação da fase anatase, enquanto que *n*-butanol e *n*-octanol produzem a fase rutilo. A utilização de *n*-propanol e *n*-octanol produz partículas de formato esférico enquanto que o isopropanol e o *n*-butanol formam fibras aglomeradas de anatase e rutilo, respectivamente. Isto significa que o efeito estérico é fundamental para o início da reação [23].

Outro fator fundamental é a razão $[H_2O]/[Ti(OPr^i)]$, sendo que geralmente as reações de hidrólise/condensação são completas em baixa concentração de água. Neste caso as partículas tendem a ser de tamanho considerável. A reação resulta na criação de núcleos de tamanho nanométrico em um tempo muito curto, e os núcleos passam a aglomerar-se quase que instantaneamente ao longo do processo, levando ao crescimento das partículas através de aglomeração de núcleos [67].

Durante a precipitação, em geral, existem os chamados mecanismos primários e secundários de crescimento de uma partícula. O mecanismo primário corresponde às etapas de nucleação e crescimento (onde a nucleação pode ser definida como a formação de novas partículas a partir da solução e o crescimento pode ser definido como o aumento no tamanho de uma única partícula), enquanto que os mecanismos secundários correspondem às etapas de aglomeração (consolidação de partículas menores) e agregação (semelhante à aglomeração, sendo diferente quanto à força que mantém estas estruturas. As partículas formadas são unidas por interações

físicas fracas, e podem ser quebradas até suas unidades individuais quando sujeitas a forças de atração mais fortes ou mudanças na carga de superfície) [68].

As partículas obtidas contêm grupamentos hidroxilas na superfície, que podem influenciar as propriedades do material. Estes grupos podem ser substituídos por outros grupos funcionais ou eliminados em altas temperaturas [23].

Segundo Bourikas, a interface entre o TiO_2 e as soluções aquosas é muito importante. A complexação na superfície é fortemente influenciada pelo desenvolvimento de cargas superficiais, resultando em uma dupla camada eletrostática entre a solução e a superfície do óxido. Através de estudos de capacitância chegou-se à conclusão que a interação de cátions com a superfície do TiO_2 é muito mais forte do que com os ânions da solução [69].

1.3) Óxidos mistos

Óxidos mistos apresentam grande potencial tecnológico devido às suas interessantes propriedades estruturais, ópticas e de transporte, tendo um grande número de aplicações em microeletrônica, eletro-e fotoeletroquímica e dispositivos para sensores [47].

Óxidos como SnO_2 , WO_3 e TiO_2 , quando em misturas binárias, têm emergido como grandes candidatos a detectores de gases. A combinação gera uma grande mudança na resistência elétrica destes materiais [70], levando a propriedades distintas das dos componentes puros.

Os óxidos mistos podem ser classificados em três categorias diferentes:

- 1) Quando há formação de compostos químicos distintos, como nos sistemas $\text{ZnO}_2\text{-SnO}_2$, onde ocorre a formação de ZnSnO_3 e Zn_2SnO_4 [70];
- 2) Quando ocorre a formação de uma solução sólida, como no sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [70];
- 3) Quando os óxidos são formados em fases separadas, como no sistema $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ [70].

A formação de óxidos mistos leva à modificação da estrutura eletrônica do sistema, incluindo as mudanças no *bulk* bem como nas propriedades de superfície. A estrutura eletrônica no *bulk*, o *band gap*, a posição do nível de Fermi, as propriedades de transporte e muitas outras características são muito mais afetadas no caso das soluções sólidas [70].

A mistura $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ tem recentemente recebido atenção especial, devido ao fato de que os dois óxidos possuem estruturas muito semelhantes. O íon Ti^{4+} no TiO_2 tem configuração eletrônica $3d^0$. Neste caso o subnível 3p é o mais ocupado e fica 35 eV abaixo do nível de Fermi. O *band gap* do TiO_2 *bulk* é aproximadamente 3,1 eV. O SnO_2 tem uma estrutura eletrônica similar, sendo que o subnível mais alto ocupado é o 4d, que fica 24 eV abaixo do nível de Fermi. O *band gap* do SnO_2 é 3,6 eV [70].

É bem conhecido que o sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ forma soluções sólidas na forma da estrutura rutilo a altas temperaturas. Soluções sólidas destes óxidos ($\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$) têm sido preparadas na forma de pó e filme usando alguns métodos como o PSG, coprecipitação, reações no estado sólido e r. f. *sputtering* [48,70,72,73].

1.4) Híbridos

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na obtenção de novos materiais híbridos orgânicos e inorgânicos. A possibilidade de se combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo, pois este conceito vem da indústria de tintas e polímeros, onde pigmentos inorgânicos são dispersos em componentes orgânicos como solventes, surfactantes e polímeros [74]. Estes híbridos formam uma classe de compósitos com propriedades não usuais, diferentes daquelas de seus componentes individuais, com aplicação potencial em campos como eletrônica, mecânica, membranas, filmes protetores, catálise, sensores e outros [60,74,75].

Materiais muito interessantes já estão sendo preparados, com propriedades mecânicas que podem estar em harmonia entre um polímero e um vidro para melhorar as propriedades óticas ou catalíticas. Por exemplo, materiais híbridos possuem excelente fotoestabilidade, com resposta fotocromica muito rápida e segura; outros exemplos seriam os sensores de pH e os diodos eletroluminescentes. No mercado pode ser encontrado este tipo de material em diversos produtos como, por exemplo, aparelhos televisores Toshiba, cujas telas possuem camadas de corantes embebidos em uma matriz de óxidos de zircônio e silício; artigos de vidro vendidos pela Spiegelau organicamente dopados e produzidos pelo PSG, e enzimas encapsuladas em vidros obtidos pelo PSG e vendidas pela Fluka [74].

A natureza da interface entre as fases orgânica e inorgânica é de fundamental importância nas propriedades do material híbrido. De acordo com Judeinstein e Sanchez [74,75], estas podem ser classificadas em duas classes distintas:

- classe I: as fases estão ligadas somente por interações fracas (ligações de Van der Waals ou ligação de hidrogênio);
- classe II: as fases estão ligadas por interações fortes (iônicas ou covalentes) [75,60].

Compósitos podem ser definidos como um material formado por dois ou mais componentes, que apresenta propriedades que não são possíveis de se obter a partir de seus constituintes individuais. Um nanocompósito constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica [75-78].

O PSG tem sido amplamente empregado na obtenção de materiais híbridos, o que pode ser observado pelo grande número de trabalhos publicados, no qual podemos citar alguns, e ressaltar a grande interdisciplinariedade do processo.

Padrón e colaboradores estudaram a formação de micropartículas de sílica, formadas pela hidrólise de uma solução de alcóxido de silício em etanol, na presença da resina fenólica-formaldeído ou da resina modificada pela incorporação de ácidos carboxílicos, formando, sob condições experimentais apropriadas, compostos do tipo casca-caroço, [79]; Bian e colaboradores prepararam híbridos do tipo PMMA/SiO₂/EuL₃ (onde PMMA é polimetilmetacrilato e L refere-se ao ácido carboxil-piridina), mostrando que este tipo de material exhibe características de emissão de bandas do Eu³⁺ [80]; Lin e colaboradores prepararam híbridos adicionando copolímeros do tipo polimetacrilamida e viniltrimetoxisilano na presença de tetraetilortossilicato (TEOS) e cafeína, um tipo de alcalóide pertencente a classe das metil xantinas, resultando na formação de monolitos com alta transparência [81]; Chiang e colaboradores prepararam filmes de híbridos formados de TiO₂ e poliimida.

Estes nanocompósitos exibem boa transparência quando possuem 40% em massa de TiO_2 [82].

Um grupo importante de materiais híbridos é aquele no qual a fração orgânica é formada por polímeros condutores (PC). Dentre os PC mais estudados, pode-se listar o polipirrol, o poliacetileno, o politiofeno e a polianilina. Algumas características destes materiais serão descritas na próxima seção.

1.5) Polímeros Condutores

Polímeros podem apresentar as mais diversas aplicações, de acordo com o processo de modificação estrutural a que são submetidos. Em aplicações elétricas, foram inicialmente empregados como isolantes. Com o progresso industrial, tornou-se cada vez mais interessante o emprego de materiais que aliassem características plásticas à capacidade de condução. Tal advento foi possível com a inserção de aditivos (negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono) numa matriz polimérica. Os produtos foram chamados de polímeros condutores extrínsecos e foram empregados para proteção anti-estática e blindagem contra radiação eletromagnética.

Na década de 70, foram desenvolvidos polímeros que apresentavam condutividade sem aditivos, ou seja, intrínsecos. Sua descoberta foi acidental, quando, em 1976, um aluno do professor F. Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) que tentava sintetizar poliacetileno (um pó preto), obteve um filme lustroso e prateado. Ele havia utilizado uma concentração de catalisador 1000 vezes maior que a ideal. O polímero produzido apresentou propriedades semicondutoras que atraíram pouco interesse até que os professores F. Shirakawa, A. MacDiarmid (Universidade

da Pensilvânia) e A. Heeger (Universidade da Califórnia, Santa Bárbara) [83] descobriram que, tratando o poliacetileno com ácido ou base de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até treze ordens de grandeza. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado dopagem [84]. Em 1977, Shirakawa verificou que, com a dopagem do poliacetileno, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, com sua condutividade sensivelmente aumentada. Nos anos 80 já se conseguiu uma condutividade semelhante à do ouro metálico. A descoberta dos polímeros condutores rendeu aos pesquisadores citados acima o prêmio Nobel de química de 2000.

Desde então, começou-se a pensar na aplicação destes materiais em fios de plástico, circuitos mais leves, músculos artificiais, entre outras. Alguns destes polímeros tinham outra propriedade: emitiam luz quando conduziam eletricidade, de acordo com o potencial aplicado [85].

Os membros desta nova classe de materiais, também chamados de “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [83,86,87], conforme pode ser observado na Figura 9, onde as estruturas básicas dos principais polímeros condutores (PC) estão demonstradas. Entretanto somente a conjugação não é suficiente para gerar uma condutividade considerável, uma vez que também é necessária uma variação parcial de carga, ou seja, uma oxidação ou redução parcial do polímero, que pode ser realizada por via química ou eletroquímica [87].

O processo de transformação de um polímero em sua forma condutora, via oxidação ou redução, é chamado de *doping*, por analogia ao processo de dopagem em semicondutores inorgânicos [83,84]. Os dopantes podem ser de dois tipos: inorgânicos, como o ácido clorídrico e o ácido perclórico, e orgânicos, como o ácido

p-tolueno sulfônico e trifluoracético. A dopagem pode ocorrer através de métodos químicos ou apenas pela exposição dos PC aos vapores dos agentes de transferência de carga [88].

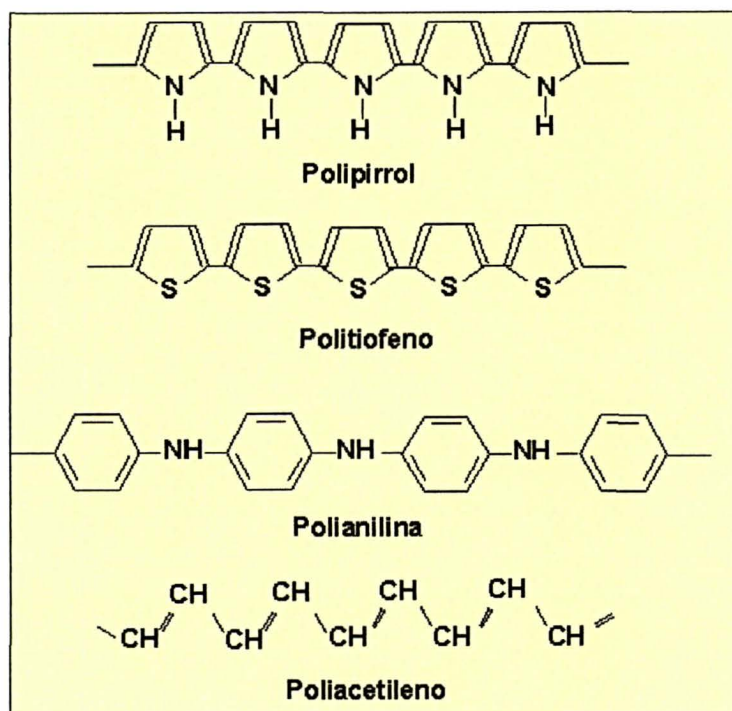


Figura 9: Representação dos PC mais conhecidos, em sua forma neutra.

Os PC combinam propriedades das macromoléculas clássicas, com propriedades semicondutoras. A sobreposição no orbital molecular dos ligantes π e antiligantes π^* formam um sistema contínuo de densidade eletrônica ao longo da ligação. O alcance desta sobreposição (comprimento de conjugação) em alternância com a ligação determina o *band gap* do material, que ocorre na ordem de 1 a 4 eV, permitindo excitação óptica estável e mobilidade no transporte de cargas [89-91].

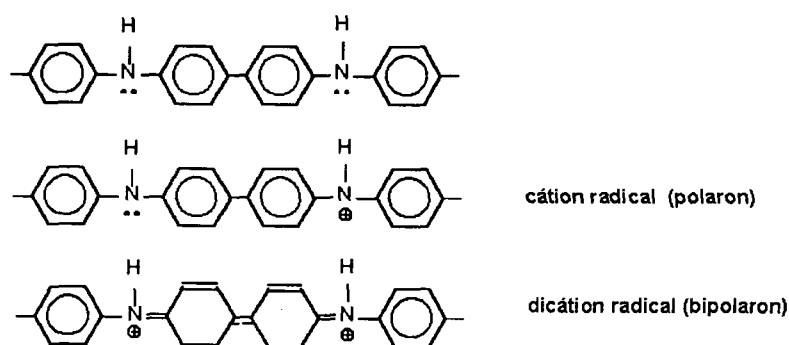
Pode-se explicar a condução em polímeros por analogia com os semicondutores inorgânicos, pelo modelo de bandas: o grupo de n estados energéticos ocupados de mais baixa energia é a banda de valência (BV) e o grupo de n estados energéticos

desocupados de mais baixa energia é a banda de condução (BC) (que podem ser relacionadas, respectivamente, aos orbitais moleculares HOMO-LUMO). A diferença de energia entre estas duas bandas é o “*band-gap*”. Com a dopagem, geram-se estados de energia intermediários entre a BV e a BC. Neste caso ocorre uma reação redox, com formação de cargas que são contrabalançadas por íons de dopante [92,93,90].

Em um polímero com excesso de cargas negativas são inseridos cátions; sua condutividade será pela movimentação de elétrons na BC e é denominado dopagem tipo *n*. No caso contrário teremos a dopagem do tipo *p* [90,87].

O transporte de cargas em polímeros condutores como o polipirrol e a polianilina é realizada por portadores denominados pôlarons e bipôlarons. Quando um elétron é removido da cadeia, a localização da carga é favorecida se o ganho de energia for maior que a distorção da cadeia polimérica. Forma-se então um cátion radical com spin igual $\frac{1}{2}$, o pôlaron [90,92,87]. A remoção de um segundo elétron pode ocorrer em outro ponto da cadeia, formando outro pôlaron ou pode ocorrer onde já houve saída de um elétron, formando um bipôlaron (dicátion). Neste último caso, o ganho de energia deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas [90,92,87].

As estruturas do pôlaron e do bipôlaron para o polipirrol e polianilina estão representadas na Figura 10 [94,95] e o mecanismo proposto para a condução via pôlaron na polianilina está esquematizado na Figura 11[95].



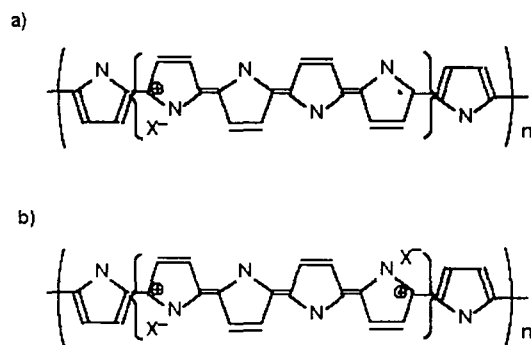


Figura 10: Estrutura do pôlaron e do bipôlaron para a Pani e PPI. Para PPI (a) baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron; (b) alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron [94,92].

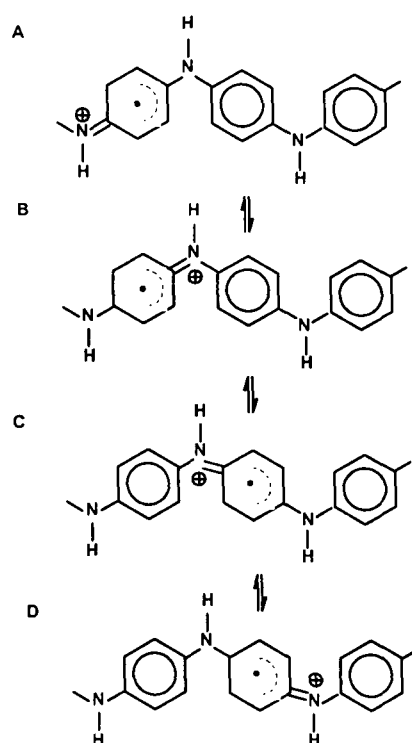


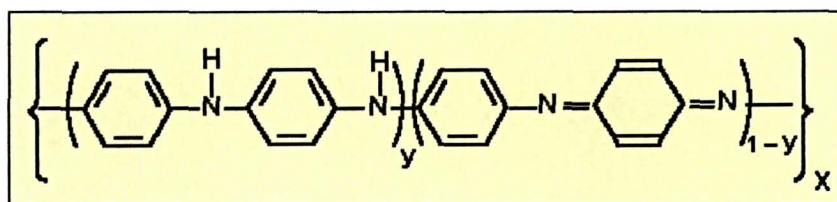
Figura 11: Estrutura dinâmica possível no transporte de carga no pôlaron [95].

O eletrocromismo de polímeros também pode ser explicado pelo modelo citado. A mudança de cor por dopagem ou oxidação do polímero deve-se a mudanças na estrutura eletrônica das bandas. A localização da carga num polímero e a relaxação

do retículo ao seu redor geram uma conformação com defeitos que criam novos estados eletrônicos no *gap*, permitindo novas transições.

De todos os polímeros condutores, a polianilina (Pani) é o mais antigo, tendo sido descrita pela primeira vez em 1835, por químicos ingleses e alemães, como “*aniline black*”, um composto formado pela oxidação da anilina [96]. A polianilina tem recebido muita atenção nos últimos anos devido principalmente à estabilidade química da sua forma condutora em condição ambiente, à facilidade de polimerização e dopagem e ao baixo custo do monômero. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas [96-98].

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:



Composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 (para o polímero completamente reduzido contendo somente nitrogênios amina) e zero (no caso do polímero completamente oxidado, contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos:

- leucoesmeraldina, forma totalmente reduzida ($y = 1$);
- pernigranilina, forma totalmente oxidada ($y = 0$)
- esmeraldina, forma parcialmente oxidada ($y = 0,5$) [99].

As várias formas da Pani exibem propriedades químicas e físicas diferentes. A forma sal esmeraldina (SE), de coloração verde, possui condutividade à dos equiparada aos semicondutores [100].

A polianilina forma uma classe de polímeros condutores que podem ser dopados por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica. Deve-se também levar em consideração o fato de que a fórmula geral mostra somente as formas básicas da Pani. Entretanto, devido à presença de sítios básicos (os átomos de nitrogênio amina e imina), a polianilina pode também ser protonada, na presença de ácidos fortes, necessitando, desta maneira, de um contra-íon para neutralizar as cargas provenientes do ácido. As formas não protonadas da Pani são conhecidas como bases e as formas protonadas são tratadas como sais [94].

A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à polianilina não dopada. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após dopagem, a Pani alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base depende do grau de oxidação do polímero do pH da solução dopante [92,100].

Um esquema representativo das formas mais comuns da Pani encontra-se na Figura 12.

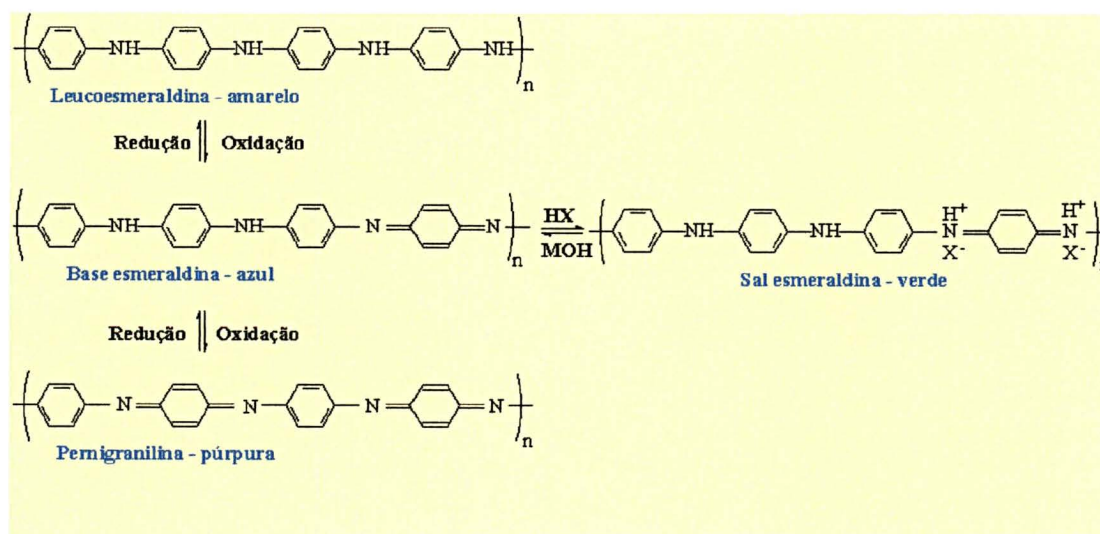


Figura 12: Formas mais comuns da polianilina.

A polianilina é sintetizada a partir da oxidação (por via química ou eletroquímica) da anilina. A síntese química da polianilina tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó de coloração verde. A síntese pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) e meios ácidos inorgânicos: (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6), poliácidos como poli(vinil sulfônico)-PVS e poli(estirenos sulfônico) PSS e ácidos funcionalizados como cânfora sulfônico-CSA e dodecilbenzenos sulfônico-DBSA, sendo o sistema mais comum o persulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2.

Quando a anilina é misturada com o agente oxidante e agitada por um certo período de tempo, a solução gradualmente torna-se colorida, sendo que a coloração do solvente é possivelmente devida à formação de oligômeros [98,96]. Alguns parâmetros afetam o curso desta reação, como a relação entre a quantidade de matéria do monômero e a do oxidante, o tempo de reação, a temperatura do meio e o tipo de dopante [92,96,98].

A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. Genies e colaboradores e Rodrigues e colaboradores, [97,98], propuseram que pode ocorrer uma degradação do polímero, se uma quantidade muito grande de oxidante for usada. Rodrigues e De Paoli [97] prepararam amostras com diferentes relações de agente oxidante e monômero, controlado por um parâmetro K, definido pela equação:

$$K = \frac{2,5 \eta_{na}}{\eta_{ox} \cdot \eta_e}$$

onde:

- η_{an} é a quantidade de matéria do mômero;
 - η_{ox} é a quantidade de matéria do agente oxidante;
- η_e é o número de elétrons envolvidos no processo de oxi-redução.

As relações entre a condutividade da polianilina, o rendimento da reação e o parâmetro K estão ilustradas na Figura 13.

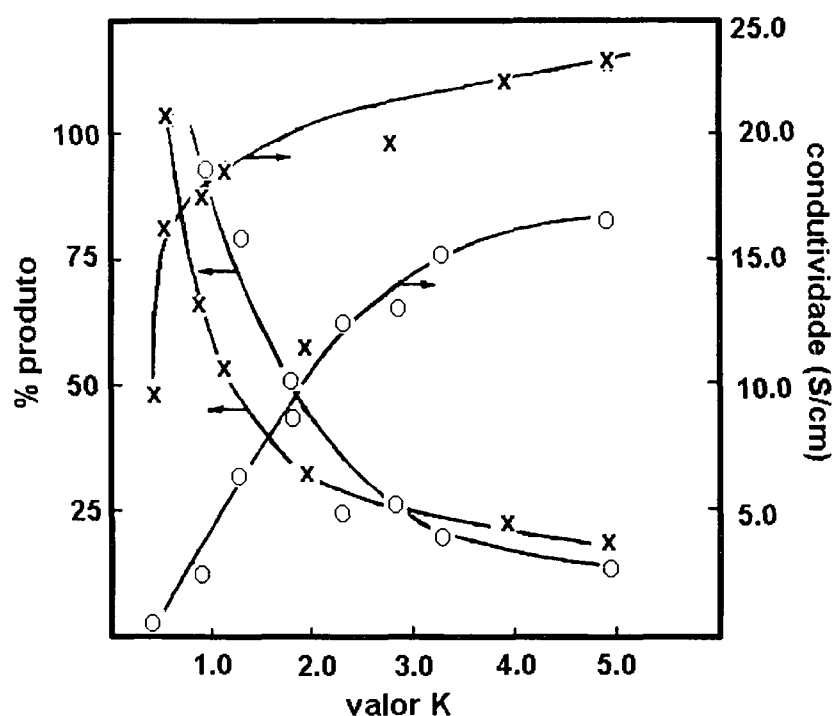


Figura 13: Variação nos produtos de reação com a condutividade, em função dos valores de K; utilizando-se, o $\text{KIO}_3(^o)$ e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (x), como agentes oxidantes, [97].

A escolha do dopante é de importância fundamental, pois este pode influenciar o tipo de estrutura da Pani. Um efeito interessante foi demonstrado recentemente por MacDiarmid e Epstein, que observaram um aumento na condutividade da Pani devido às interações do dopante com o solvente [102]. Foi observado que a

combinação do ácido canforsulfônico (CSA) com o *m*-cresol provoca um aumento na condutividade da Pani, enquanto que a combinação ácido canforsulfônico (CSA)/clorofórmio não apresenta este efeito. Segundo estes autores, a condutividade aumenta devido à mudança na conformação das cadeias da Pani do tipo compacta para expandida e a este efeito foi dado o nome de *doping* secundário [101,102].

O *doping* secundário atua reduzindo o número de defeitos nas conjugações π da Pani, promovendo maior organização na estrutura (o que pode ser observado por DRX) e acarreta uma mudança significativa no espectro eletrônico. Estas mudanças podem ser observadas na Figura 14. Nota-se que, com o aumento da quantidade de *m*-cresol, as cadeias de Pani começam a adquirir uma conformação expandida (devido à alta afinidade química Pani/*m*-cresol). Este processo está associado com um aumento na viscosidade, o aparecimento de picos de cristalinidade no DRX (devido à uma maior organização entre as cadeias) e um deslocamento na banda polarônica observada no visível para maiores comprimentos de onda. Este último efeito é atribuído à maior mobilidade dos pôlarons em cadeias estendidas (pôlarons livres), o que acarreta em um aumento da condutividade conforme descrito pela equação abaixo:

$$\sigma = e \times N \times \mu$$

onde:

σ = representa a condutividade

e = carga do elétron

N = número de transportadores de carga

μ = mobilidade dos portadores de carga [101,102].

O efeito de dopagem secundária ocorre em uma série de outros sistemas, como por exemplo Pani/SBS e Pani/CSPE [101].

A Pani também pode ser obtida pela síntese eletroquímica. Segundo Geniès [98], este método oferece algumas vantagens sobre a síntese química, como a obtenção de produtos “limpos” e o fato de não ser necessário ao término da reação extrair a mistura de solvente, monômero e agente oxidante.

Para a oxidação anódica da anilina, utiliza-se um eletrodo inerte, como a platina, sendo que alguns autores utilizam outros eletrodos como os de: ferro, cobre, zinco, carbono, etc [98].

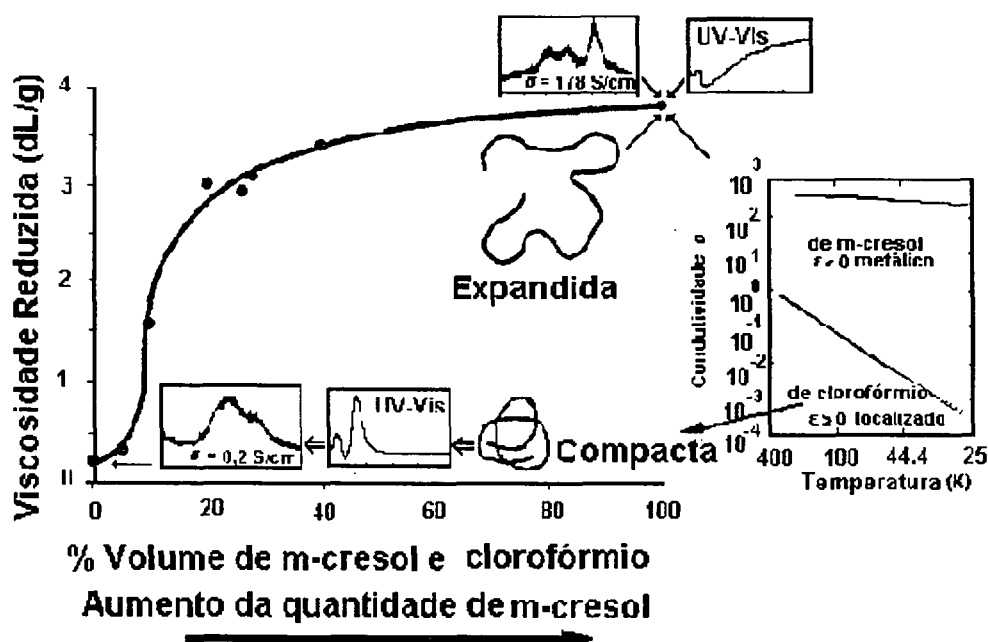


Figura 14: Efeitos do *doping* secundário na polianilina [102].

A eletroatividade da Pani pode ser estudada por voltametria cíclica. O voltamograma característico da Pani apresenta dois pares redox na faixa de -200 a

1000 mV (versus ECS). O pico na extremidade catódica corresponde à oxidação da leucoesmeraldina ao sal esmeraldina (e concomitante mudança de coloração de amarelo para verde) e o pico de extremidade anódica corresponde à oxidação da forma esmeraldina para pernigranilina (verde para violeta), conforme pode ser observado na Figura 15 [103,92,104,105].

Um terceiro pico intermediário também é comumente observado em amostras cujo polímero possui alto grau de reticulação ou degradação [103,92,104]. Geniès e colaboradores [104] relataram que o aparecimento do terceiro pico diminui a condutividade do material, pois o processo de ligações cruzadas ocasiona uma interrupção na deslocalização das cargas ao longo da cadeia do polímero [103,92,105,106].

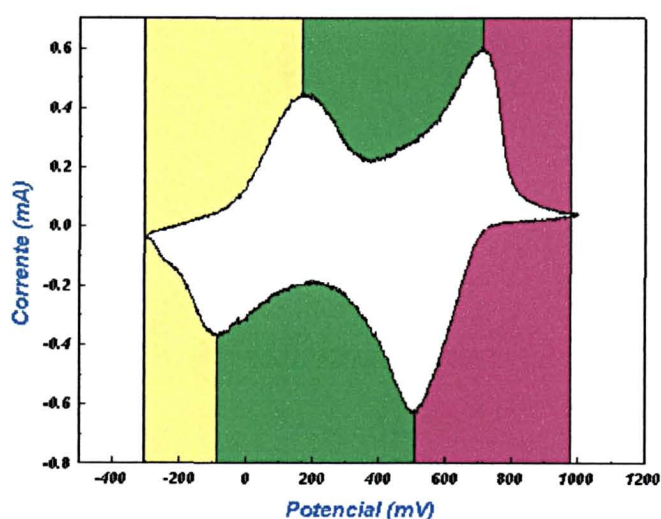


Figura 15: Voltamograma típico da Pani.

1.6) Híbridos TiO_2 /Pani

A formação de híbridos entre um polímero condutor e um óxido semiconductor é muito interessante devido à combinação de propriedades como: a grande mobilidade

dos portadores de carga no óxido (na ordem de 10^2 a $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e um grande número de portadores no polímero condutor (da ordem de 10^{21} a 10^{23} cm^{-3}) [84].

Compósitos formados entre a polianilina e o óxido de titânio têm sido descritos recentemente na literatura [107-111,105]. O grande interesse no desenvolvimento destes materiais deve-se ao seu uso potencial em microeletrônica, displays, catálise, sensores, dispositivos fotoeletroquímicos, células solares, diodos eletroluminescentes-LEDs, diodos fotovoltaicos, materiais para fotoformação de imagem, sistemas de óptica não linear, etc [108,111]. Normalmente estes materiais têm sido preparados por via eletroquímica (polimerização da anilina sobre um filme de TiO_2) ou através da polimerização química do monômero orgânico precursor em uma dispersão contendo as partículas do semicondutor inorgânico [108].

Feng e colaboradores descreveram a síntese do nanocompósito Pani/ TiO_2 utilizando óxido de titânio comercial com uma solução de anilina. A polimerização foi realizada por oxidação química, com solução de persulfato de amônio como agente oxidante. Foi observado que a polianilina é formada preferencialmente na superfície do óxido. Su e Kuramoto prepararam o compósito de maneira similar [109], assim como Somani e colaboradores [111], que reportaram as características morfológicas do compósito Pani/ TiO_2 .

Xia e colaboradores prepararam compósitos de TiO_2 e Pani por irradiação com ultrassom, diminuindo a agregação das partículas de TiO_2 e possibilitando o depósito da Pani sobre a superfície do óxido, levando a formação de estruturas do tipo casca-caroço [110].

A natureza do aumento nas propriedades inerentes da polianilina na presença de TiO_2 ainda é pouco conhecida, mas tem sido atribuída a alguns fatores, como a separação eficiente de cargas na interface Pani- TiO_2 através da absorção de fótons

para gerar fotocorrente (fazendo com que os elétrons possam ser transferidos da Pani para o TiO_2) e o fato de que o TiO_2 é um semicondutor do tipo n e a Pani um semicondutor do tipo p, fazendo com que a interface Pani- TiO_2 possa atuar como uma junção p-n [112].

O procedimento experimental utilizado na síntese destes materiais é fundamental para controlar as propriedades do híbrido obtido. Fatores como tamanho e formato das partículas do óxido, grau de dispersão, tipo de interação e de interface entre as fases tem influência direta em propriedades como condutividade, piezoresistividade, fotogeração de corrente e muito mais. Desta maneira, modos diferentes de preparação levam a materiais com características e propriedades diferentes, o que leva à necessidade de uma sistematização destes processos [112].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1) OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais deste trabalho estão inseridos em uma proposta abrangente do Grupo de Química de Materiais da UFPR, que tem se preocupado com o estudo de diferentes materiais obtidos em escala nanométrica (metais, novas formas de carbono, óxidos, polímeros), no que diz respeito ao desenvolvimento de sistemática de síntese, caracterização e estudo de algumas propriedades, assim como com o estudo de diferentes híbridos formados entre materiais inorgânicos e polímeros condutores. Neste contexto, este trabalho visa a utilização do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos formados entre nanopartículas de TiO_2 , $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ e polianilina.

2.2) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolvimento de métodos de síntese, caracterização e medidas de algumas propriedades de materiais híbridos formados entre o TiO_2 e a polianilina, e entre o óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ e a polianilina. Para tal, propõe-se a realização de modificações na rota de síntese dos óxidos, realizada pelo processo sol-gel. Os híbridos serão obtidos variando-se os seguintes fatores experimentais: i) etapa de adição da anilina (que será misturada com os precursores moleculares em uma etapa pré-hidrólise, ou adicionada ao meio reacional após a formação dos óxidos); ii) quantidade de anilina inicial; iii) forma de polimerização da anilina (diretamente no meio reacional ou após o isolamento do óxido contendo o monômero). A quantidade

e o tipo de polímero formado, sua interação com as partículas do óxido, sua influência na estrutura do óxido, as interações entre os óxidos e a anilina e as propriedades elétricas e eletroquímicas das várias amostras obtidas através das variáveis citadas anteriormente serão estudadas por técnicas como análise termogravimétrica, calorimetria diferencial exploratória, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, difratometria de raios-x, espectroscopia ultravioleta-visível, voltametria cíclica e medidas de condutividade.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho está dividida em três etapas:

3.1) Síntese dos óxidos TiO_2 e do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ pelo processo sol-gel;

3.2) Síntese dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$

3.3) Métodos físicos de caracterização.

3.1) Síntese dos óxidos TiO_2 e do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ pelo processo sol-gel

Sob atmosfera de argônio, dissolveu-se 5 mL ($1,729 \times 10^{-2}$ mols) de isopropóxido de titânio (Strem) em 5 mL de isopropanol (Carlo Erba). Esta solução foi rapidamente adicionada a um balão de fundo redondo adaptado a um sistema de refluxo contendo previamente 30 mL de H_2O milliQ, sendo em seguida adicionado 0,2 mL (1 mols) de solução concentrada de HCl (Vetec). A mistura foi mantida a 60°C por 8 horas, sob agitação magnética. Decorrido este período de tempo o sistema de aquecimento foi desligado, e a mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por mais 8 horas, quando o excesso de água e de álcool foi retirado em um evaporador rotatório (Tecnal TE-210), e o sólido resultante foi seco em estufa (Fanem-Orion 515) a 40°C por cinco dias. O fluxograma do procedimento de obtenção do TiO_2 está esquematizado na Figura 16.

Para a síntese do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ o procedimento foi o mesmo descrito para o TiO_2 , com a diferença de que uma solução formada pela adição de 0,206 mL ($1,729 \times 10^{-3}$ mols) de SnCl_4 (Riedel) em 5 mL de isopropanol (preparada sob atmosfera inerte) e agitada por 10 minutos, foi inicialmente misturada à solução de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, antes da reação de hidrólise; conforme esquematizado no fluxograma presente na Figura 17.

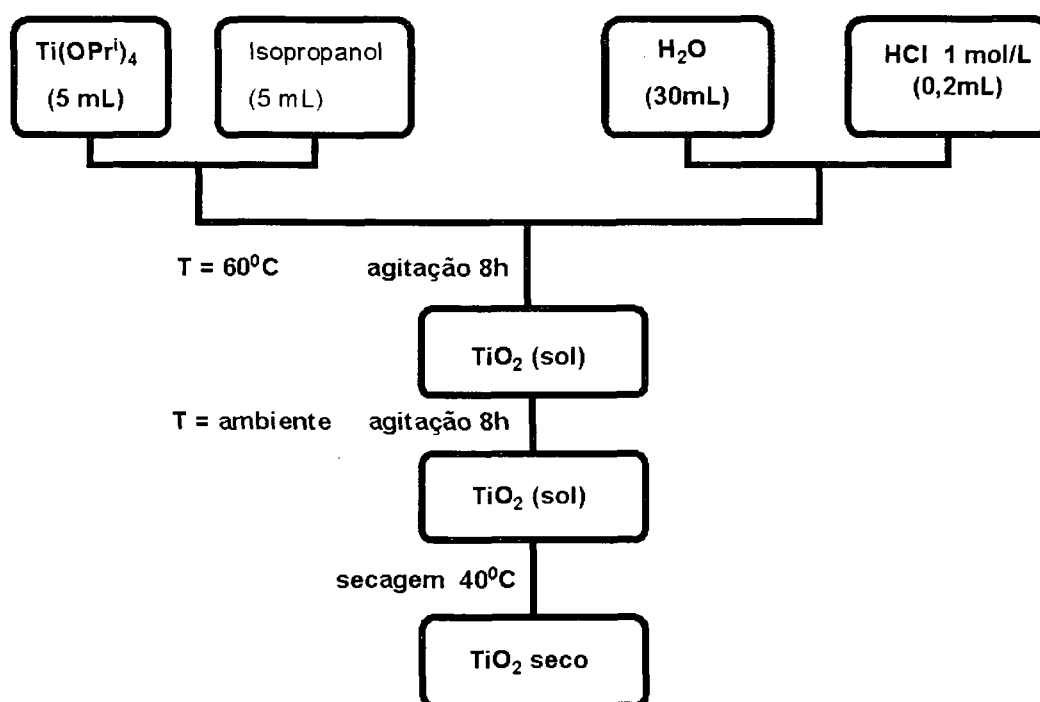


Figura 16: Fluxograma da síntese do TiO_2 .

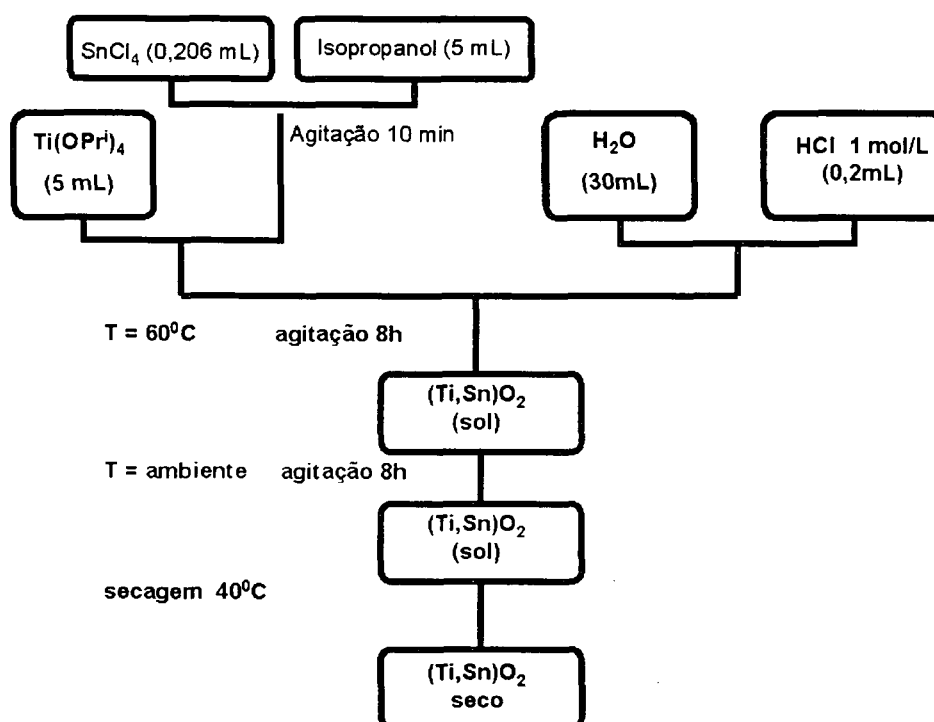


Figura 17: Fluxograma da síntese do $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$.

3.2) Síntese dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$

As rotas desenvolvidas e utilizadas para a obtenção dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ foram separadas em quatro grupos, sendo os grupos I e II relativos a híbridos com TiO_2 , e os grupos III e IV relativos aos híbridos com $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, sendo estes diferenciados pela etapa de adição da anilina. Nos grupos I e III ocorre adição da anilina na etapa anterior à reação de hidrólise, e para o grupo II e IV a adição da anilina é realizada após a formação do sol (denominada etapa pós-hidrólise). Cada grupo subdivide-se em dois conjuntos de amostras, de acordo com a quantidade de anilina adicionada. Para todas as sínteses partiu-se sempre de duas quantidades iniciais de anilina: 0,242 mL ou 0,675 mL, respectivamente 18 e 50% em massa em relação ao óxido formado. Na nomenclatura das amostras utilizadas a seguir, o sufixo **A** significa amostras obtidas com a maior quantidade de anilina (0,675 mL). De maneira similar a ausência do sufixo corresponde à amostra obtida com a menor quantidade de anilina (0,242 mL).

3.2.1) Grupo I: Híbridos TiO_2/Pani - Adição da anilina anteriormente à reação de hidrólise.

Uma quantidade definida de anilina (0,242 mL ou 0,675 mL, VETEC) recém destilada foi misturada à solução de $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$ em isopropanol descrita no item 3.1. Esta mistura foi colocada para reagir com H_2O milliQ e HCl nas mesmas condições descritas para a formação do óxido. Decorridas 16 horas do início da reação, o meio reacional foi dividido em duas porções iguais, que foram tratadas da seguinte maneira:

i) realizaram-se os procedimentos de eliminação de água e álcool por evaporação e posterior secagem dos sólidos de maneira similar à descrita para a síntese do óxido. Os sólidos finais obtidos (**TiO₂/ani.1** e **TiO₂/ani.1-A**), de coloração bege, foram caracterizados. A anilina presente nestes materiais foi posteriormente polimerizada através da adição dos respectivos sólidos a uma solução de (NH₄)₂S₂O₈ 1 mol.L⁻¹ (Synth), preparada HCl 1 mol.L⁻¹. As misturas foram deixadas sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 3h. Os sólidos resultantes (**TiO₂/Pani.1** e **TiO₂/Pani.1-A**) foram separados por centrifugação, os híbridos foram lavados e secos em estufa, a 40 °C, por 5 dias.

iii) à outra porção adicionou-se imediatamente ao meio reacional 30 mL de uma solução (NH₄)₂S₂O₈ 1 mol.L⁻¹, preparada HCl 1 mol.L⁻¹. A mistura ficou sob agitação magnética por 3h e os sólidos resultantes (**TiO₂/Pani.2** e **TiO₂/Pani.2-A**) foram separados e secos de maneira similar à descrita anteriormente. Todo o processo de síntese das diferentes amostras do Grupo I está no fluxograma presente na Figura 18.

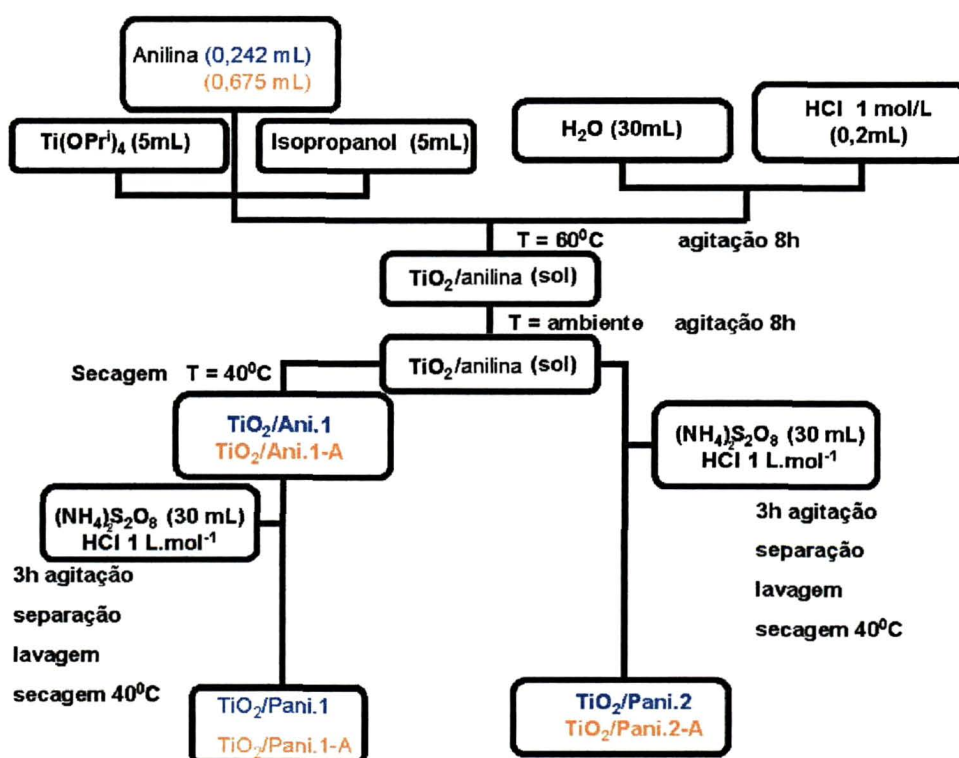


Figura 18: Fluxograma de obtenção dos híbridos TiO₂/Pani do Grupo I.

3.2.2) Grupo II: Híbridos TiO_2/Pani - Adição da anilina posteriormente à reação de hidrólise.

O procedimento adotado para a síntese foi similar ao grupo I, com uma mudança na etapa de adição da anilina, sendo esta adicionada ao meio reacional após as 16 horas de reação (portanto, com o sol de TiO_2 já formado). Decorrida 1h da adição da anilina, o meio reacional foi dividido em duas porções, exatamente como descrito para o Grupo I. Na primeira porção os sólidos foram isolados e secos, tendo sido obtidas as amostras $\text{TiO}_2/\text{ani.2}$, $\text{TiO}_2/\text{ani.2-A}$. A anilina presente nestes sólidos foi posteriormente polimerizada, obtendo-se as amostras $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$ e $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$. Na outra porção adicionou-se imediatamente o agente oxidante, obteve-se as amostras, $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$, $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$. O fluxograma de obtenção dos híbridos de TiO_2/Pani pertencentes ao grupo II está presente na Figura 19.

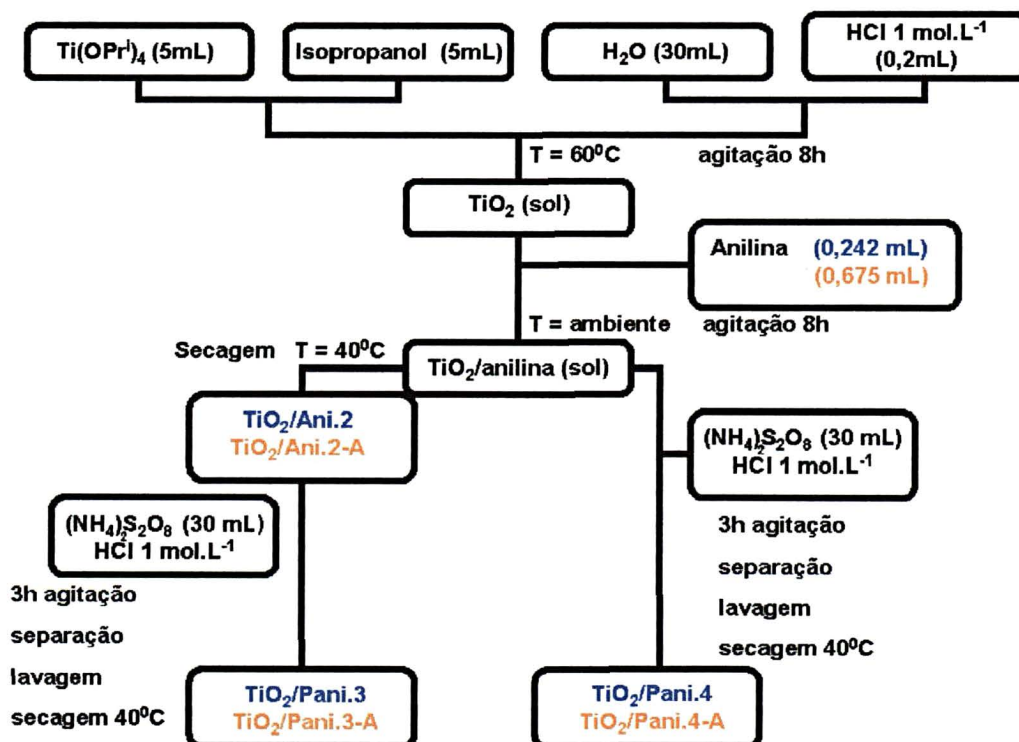


Figura 19: Fluxograma de obtenção dos híbridos TiO_2/Pani do Grupo II.

3.2.3) Grupo III: Híbridos (Ti,Sn)O₂/Pani - Adição da anilina anteriormente à reação de hidrólise.

Corresponde ao procedimento idêntico ao do Grupo I, mas utilizando-se o óxido misto (Ti,Sn)O₂ ao invés do TiO₂. Neste caso a anilina foi adicionada à mistura [Ti(OPrⁱ)₄]/SnCl₄/álcool. Esta mistura foi colocada para reagir com H₂O milliQ e HCl nas mesmas condições das descritas para a formação do óxido misto (item 3.1). Decorridas 16 horas do início da reação, o meio reacional foi dividido em duas porções iguais, que foram tratadas da seguinte maneira:

i) realizaram-se os procedimentos de eliminação de água e álcool por evaporação e posterior secagem dos sólidos de maneira similar à descrita para a síntese do óxido. Os sólidos finais obtidos ((Ti,Sn)O₂/ani.1 e (Ti,Sn)O₂/ani.1-A), de coloração bege, foram caracterizados. A anilina presente nos sólidos foi posteriormente polimerizada através da adição dos respectivos sólidos a uma solução de (NH₄)₂S₂O₈ 1mol.L⁻¹ preparada em HCl 1 mol.L⁻¹. As misturas foram deixadas sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 3h. Os sólidos resultantes ((Ti,Sn)O₂/Pani.1 e (Ti,Sn)O₂/Pani.1-A) foram separados por centrifugação, lavados várias vezes com água deionizada e secos em estufa, a 40 °C, por 5 dias.

ii) a outra porção, adicionou-se imediatamente, ao meio reacional, 30 mL de uma solução de (NH₄)₂S₂O₈ 1mol.L⁻¹ preparada em HCl 1 mol.L⁻¹. A mistura ficou sob agitação magnética por 3h, e os sólidos resultantes ((Ti,Sn)O₂/Pani.2 e (Ti,Sn)O₂/Pani.2-A) foram separados e secos de maneira similar à descrita anteriormente. Na Figura 20, está presente o fluxograma de obtenção dos híbridos do grupo III.

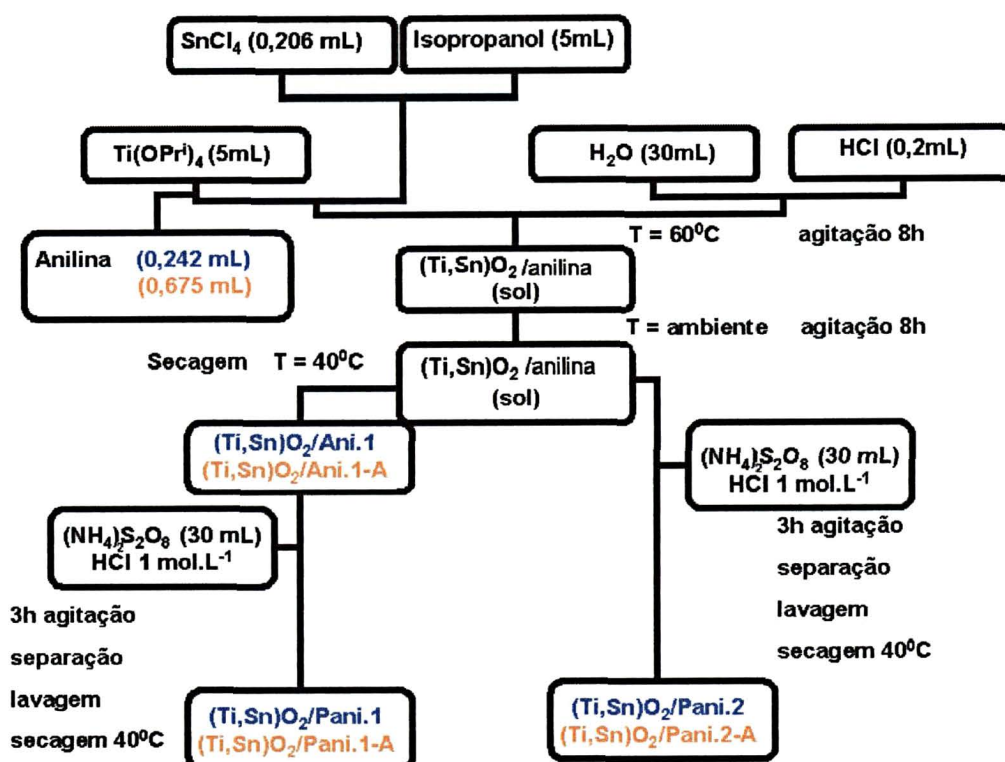


Figura 20: Fluxograma de obtenção dos híbridos (Ti,Sn)O₂/Pani do Grupo III.

3.2.4) Grupo IV: Híbridos (Ti,Sn)O₂/Pani - Adição da anilina posteriormente à reação de hidrólise.

O procedimento foi idêntico ao do Grupo II, onde foi adicionada a anilina após as 16 horas de reação, com o (Ti,Sn)O₂ já formado. Decorrida 1h após a adição da anilina, o meio reacional foi dividido em duas porções. Na primeira porção os sólidos foram isolados e secos, tendo obtido as amostras (Ti,Sn)O₂/ani.2 e (Ti,Sn)O₂/ani.2-A. A anilina presente nestes sólidos foi posteriormente polimerizada, obtendo-se as amostras (Ti,Sn)O₂/Pani.3 e (Ti,Sn)O₂/Pani.3-A. Na outra porção adicionou-se imediatamente o agente oxidante, obtendo-se as amostras, (Ti,Sn)O₂/Pani.4 e (Ti,Sn)O₂/Pani.4-A.

O fluxograma de obtenção dos híbridos de (Ti,Sn)O₂/Pani pertencentes ao grupo IV está presente na Figura 21.

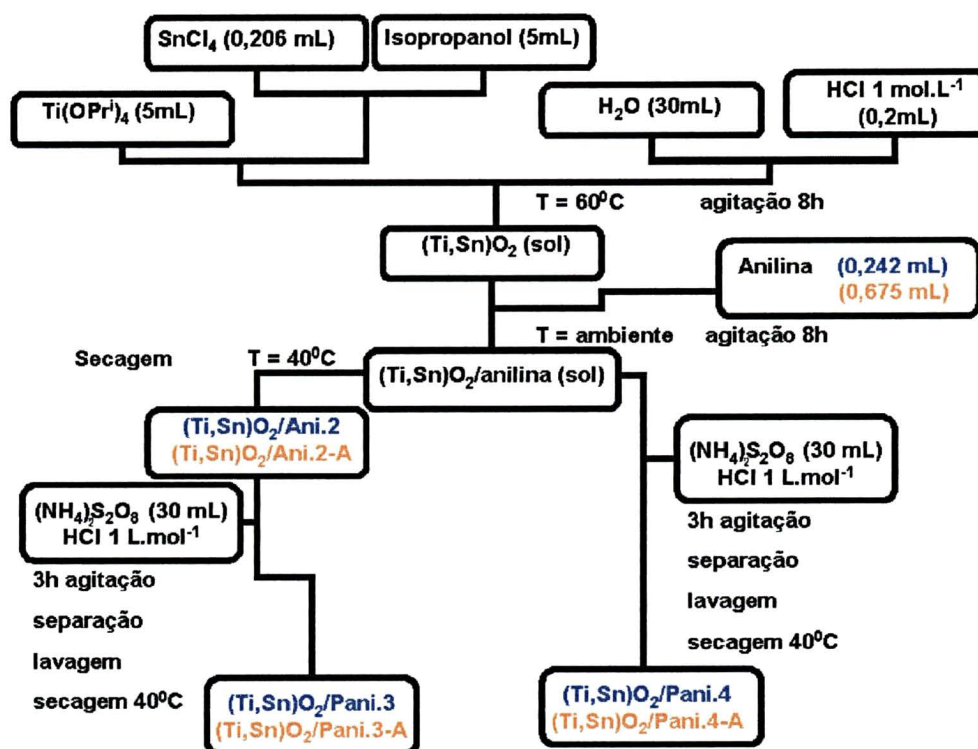


Figura 21: Fluxograma de obtenção dos híbridos $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ do Grupo IV.

As colorações de todas as amostras óxido/polímero obtidas neste trabalho estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Amostras dos híbridos do tipo óxido/polímero obtidas neste trabalho.

Grupos	Amostras com polimerização após a secagem	Coloração	Amostras com polimerização direta	Coloração
I	$\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$	violeta	$\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$	verde
	$\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$	violeta	$\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$	verde
II	$\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$	violeta	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$	Verde
	$\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$	violeta	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$	Verde
III	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$	verde	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$	Verde
	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$	violeta	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$	Verde
IV	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$	verde	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$	Verde
	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$	violeta	$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$	Verde

3.3) Métodos físicos de caracterização.

3.3.1) Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros IV foram obtidos em um equipamento FTIR Bomen MB-100, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com as amostras na forma de pastilha de KBr, com 32 acumulações por espectro.

3.3.2) Análise Térmica

As medidas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 409, com taxa de aquecimento de 8 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar estático. Aproximadamente 15 mg de cada amostra foram pesados e analisados na faixa de temperatura entre 20⁰ e 1000⁰ C, usando um cadinho de alumina.

3.3.3) Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1,0 μm , laser de He-Ne (comprimento de onda 632,8 nm) com potência incidente de 2mW. A faixa espectral analisada foi de 100 a 2000 cm^{-1} .

3.3.4) Difractometria de Raio-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40kV, corrente de 40 mA e velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ (em 2θ). As amostras foram medidas à temperatura ambiente e colocadas em porta amostras de alumínio ou de vidro. A avaliação das áreas dos picos foi feita por deconvolução Gaussiana utilizando o programa Origin 5.0. O diâmetro das partículas foi determinado pela análise de largura do pico utilizando a equação de Scherrer.

3.3.5) Espectroscopia UV-VIS

Os espectros UV-Vis em modo refletância foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV-2401 PC, na região de 190-900 nm para as amostras na forma de pó, utilizando o BaSO₄ como referência e o detector fotomultiplicador R-446U.

3.3.6) Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em um equipamento EG&G Princeton Applied Research – Modelo 273 A, utilizando um eletrodo de Ag/AgCl imerso em KCl como referência, um fio de Pt como contra-eletrodo e uma lâmina de vidro recoberta por óxido de estanho e índio (ITO), onde foi depositado filme dos híbridos obtidos, como eletrodo de trabalho. Uma solução HCl/NaCl 1 mol.L^{-1} em pH=0 foi usada como eletrólito. Os filmes para o eletrodo de trabalho foram preparados da seguinte maneira: aproximadamente 0,01 g (pesado em balança analítica) da amostra previamente triturada

em almofariz foi transferido para um béquer de 10 mL contendo 2 mL de H₂O milliQ, e submetido a agitação magnética por 15 min. A dispersão foi submetida a banho de ultrassom por 15 min e deixada em repouso por 5 min. A seguir uma alíquota de 300 µL da dispersão sobrenadante foi retirada (com auxílio de uma micropipeta) e depositada sobre a lâmina de vidro recoberta com ITO, deixando secar à temperatura ambiente.

3.3.7) Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, modo baixa resolução, foram realizadas com o auxílio do equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 EXII, com voltagem de 110 kV. Uma dispersão formada por 0,1 g de amostra em 2 mL de água foi preparada, submetida por 15 minutos a ultrassom, deixada por 15 minutos sob repouso, e a seguir, com o auxílio de uma pipeta automática, depositou-se uma gota do sobrenadante sobre as grades de cobre recobertas com filme de carbono.

3.3.8) Medidas de Condutividade

Foram realizadas pelo método de quatro pontas, à temperatura e pressão ambientes, utilizando-se uma fonte de corrente Keithley 220 V e um multímetro Keithley 196. As amostras na forma de filmes foram preparadas pesando-se aproximadamente 0,1 g de sólido (com precisão de 0,1 mg), previamente triturado em almofariz. O sólido foi transferido para um béquer de 10 mL contendo 2 mL de H₂O milliQ e foi submetido a agitação magnética por 15 min. A dispersão foi submetida a banho de ultrassom por 15 min e rapidamente retirada uma alíquota de 300 µL da dispersão (com auxílio de uma micropipeta) e depositada sobre uma lâmina comum.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Caracterização dos óxidos TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$

Conforme descrito anteriormente, a reação de hidrólise do isopropóxido de titânio em excesso de água é uma reação relativamente rápida quando comparada com a condensação, sendo resultante de uma adição nucleofílica da água ao metal (titânio). A presença do HCl no meio, juntamente com a temperatura, promove a peptização do sólido formado, que favorece o controle do tamanho e exerce um papel importante na catálise, na promoção no processo de hidrólise e na prevenção no crescimento das partículas [23,59].

As partículas coloidais de TiO_2 obtidas através deste método possuem dimensão nanométrica, alta área superficial e porosidade e apresentam-se na forma de um pó esbranquiçado.

O método de síntese empregado produz TiO_2 majoritariamente na forma anatase, contendo traços de broquita, conforme pode ser observado no difratograma de raio-X presente na Figura 22. Nesta mesma figura está presente, também, o difratograma de raio-X do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, cuja composição percentual em estanho é de aproximadamente 10%. Este composto, que apresenta-se na forma de uma solução sólida com os átomos de Sn ocupando os sítios cristalográficos do Ti na estrutura anatase, foi sintetizado e caracterizado pelo Grupo de Química de Materiais da UFPR [113]. Nota-se, na Figura 22-b, a ausência de picos relacionados a qualquer fase devida ao SnO_2 .

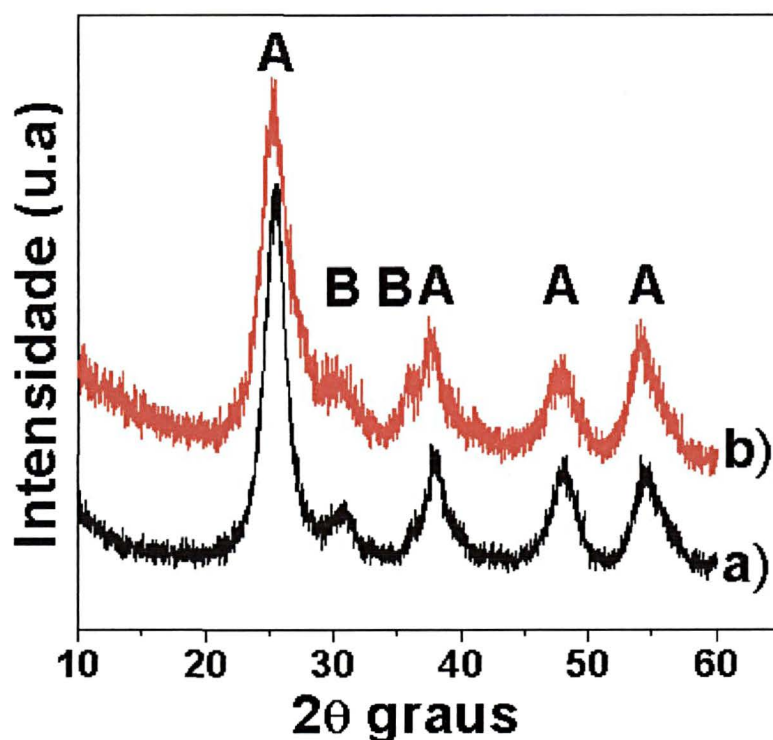


Figura 22: Difratoigramas de raio-X. a) TiO_2 e b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. A = Anatase, B = Bruquita.

A estrutura cristalina do TiO_2 na forma rutilo é termodinamicamente mais estável (quando comparado com a forma anatase). Na síntese utilizada neste trabalho os fatores cinéticos são favorecidos, pois a dissolução do óxido ocorre em temperatura maior que a ambiente (60°C), levando a uma precipitação mais rápida, produzindo um óxido polimorfo metaestável de anatase e bruquita [14,23].

De acordo com Matijevic [63], a presença de HCl e a temperatura aceleram a etapa de nucleação, levando a um processo de hidrólise forçada [14,49]. O crescimento das partículas pode ser atribuído a um processo de precipitação-dissolução, similar ao "*Ripening de Ostwald*", causado pela acidez do meio [14]. As partículas são formadas contendo um grande número de moléculas de água adsorvidas ou quimissorvidas, bem como grupamentos OH superficiais, conforme ilustrado na Figura 23.

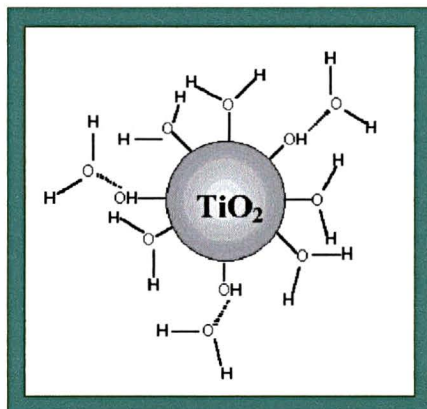


Figura 23: Representação esquemática dos grupos OH quimissorvidos na superfície de uma partícula de TiO_2 .

A fase do TiO_2 obtida pela hidrólise/condensação do TiPP, assim como o tamanho das partículas, também é influenciada pela concentração do ácido utilizado (altas concentrações favorecem a formação de rutilo), além do tipo de solvente (solventes com cadeias carbônicas maiores tendem a diminuir a velocidade da reação e favorecer a fase rutilo, termodinamicamente mais estável [23,59]). O tamanho dos cristalitos foi calculado através da Lei de Scherrer, descrita abaixo pela seguinte fórmula:

$$D = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta \quad (1)$$

onde:

D = diâmetro médio das partículas;

B = largura à meia altura do pico de maior intensidade;

θ = ângulo do pico de maior intensidade;

K = constante, cujo valor depende do formato da partícula.

Adotando-se um valor de K igual a 0,9 (valor adotado para partículas de formato esférico), e tomando-se o pico em $2\theta = 25,4$ como referência, obteve-se o tamanho médio de cristalito de 8,67 nm para a amostra de TiO_2 e de 6,26 nm para a amostra de $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. Os picos observados nos difratogramas do TiO_2 e do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, assim como as respectivas atribuições tentativas, estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados obtidos através do difratograma de raio-X para os óxidos: TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ [114].

TiO_2		$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$		Fase/ (h k l)	Intensidade relativa
2θ	d	2θ	d		
25,42	3,88	25,26	3,91	Anatase (101)	100
30,82	3,21	29,96	3,31	Bruquita (121)	90
34,44	2,88	35,84	2,77	Bruquita (200)	4
37,86	2,63	37,66	2,64	Anatase (103)	10
48,06	2,09	47,96	2,09	Anatase (112)	10
54,30	1,86	53,9	1,87	Anatase (200)	35

Na Figura 24 apresenta-se os espectros Raman destes materiais, bem como os espectros do TiO_2 (anatase) e SnO_2 comercial. O espectro de TiO_2 comercial exibe uma banda intensa em 145 cm^{-1} atribuída ao modo E_g e outras três bandas em 396, 514, 637 cm^{-1} atribuídos respectivamente aos modos B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ e E_g , todos característicos da forma anatase do TiO_2 . Os espectros Raman das amostras de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ obtidas pelo processo sol-gel apresentam todas as bandas da forma anatase relatadas anteriormente, e mais uma série de bandas em 247 e 323 cm^{-1} , atribuídas à fase bruquita [51,113]. Nota-se no espectro do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, a ausência das bandas do SnO_2 ,

sendo mais um indicativo da formação do óxido misto como uma solução sólida. Para o SnO_2 comercial podemos atribuir a pronunciada banda em 632 cm^{-1} como ao modo A_{1g} e as duas bandas em 776 e 474 cm^{-1} correspondendo respectivamente aos modos B_{2g} e E_g . [25].

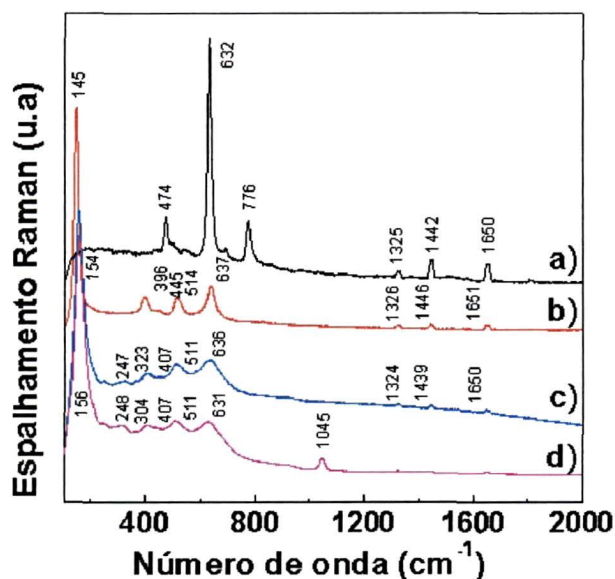


Figura 24: Espectros Raman: a) SnO_2 comercial, b) TiO_2 comercial, c) TiO_2 e d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$.

Uma outra informação importante oriunda dos espectros Raman presentes na Figura 24 está diretamente relacionada com o tamanho das partículas. Tem sido reportado na literatura que a posição da banda E_g da fase anatase é sensível ao tamanho das partículas do óxido, ocorrendo em $\sim 145\text{ cm}^{-1}$ para o TiO_2 *bulk* e deslocando-se para números de onda maiores com a diminuição do tamanho das partículas [49,64,115-119]. No espectro do TiO_2 comercial presente na Figura 24, esta banda aparece em aproximadamente 143 cm^{-1} . Para as amostras de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$

obtidas pelo processo sol-gel, nota-se um deslocamento para 154 e 156 cm^{-1} , respectivamente, evidenciando que estes óxidos são obtidos em escala nanométrica.

A largura a meia altura da banda Eg também é sensível ao tamanho da partícula, sendo tanto maior a largura, quanto menor o tamanho. Os valores de largura a meia altura da banda Eg dos espectros presentes na Figura 24 correspondem a 20,5 cm^{-1} para o TiO_2 comercial, 38,4 cm^{-1} para o $\text{TiO}_2/\text{sol-gel}$ e 41,2 cm^{-1} para o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. Estes dados estão de acordo com os obtidos por DRX e novamente evidenciam a ocorrência de ambos os óxidos com partículas em escala nanométrica, sendo o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ com partículas menores que o TiO_2 .

Na Figura 25 estão presentes os espectros de refletância difusa no UV-VIS das amostras de TiO_2 comercial, TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ sintetizadas neste trabalho. A banda de absorção na região de 200 a 400 nm, é devida à transferência de carga do O^{2-} para o Ti^{4+} no TiO_2 na fase anatase [64,120]. Nota-se um pequeno deslocamento para o azul (menor energia) no espectro do $\text{TiO}_2/\text{sol-gel}$ quando comparado com o TiO_2 comercial, e do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ quando comparado com o TiO_2 obtido pelo PSG. Este deslocamento pode estar relacionado com a ocorrência de partículas nanométricas. Luca e colaboradores, observaram o deslocamento das bordas de absorção nos espectros UV-Vis em refletância difusa de amostras de TiO_2 obtidas pelo processo sol-gel sendo maior o deslocamento quanto menor o tamanho das partículas [120]. Este efeito foi atribuído à presença de espécies insaturadas (titânio com número de coordenação menor que seis) devido à grande contribuição da superfície existente em amostras com partículas nanométricas. A ocorrência destas espécies no TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ foi confirmada por nosso grupo através da técnica de EXAFS [113].

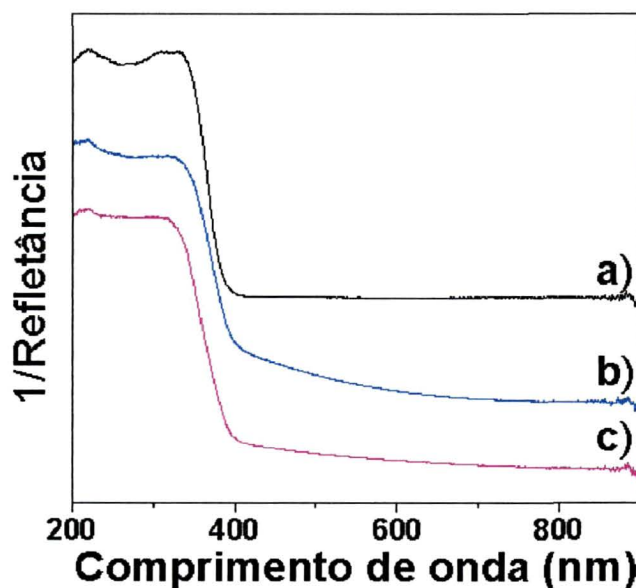


Figura 25: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. a) TiO_2 comercial, b) TiO_2 e c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$.

De acordo com o modelo proposto e esquematizado na Figura 23, as nanopartículas de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ obtidas pelos processos aqui descritos contêm grupos hidroxilas e moléculas de H_2O superficiais, que certamente influenciam as propriedades do material. A ocorrência destas espécies foi confirmada por IV-TF e TGA/DSC.

Os espectros IV dos óxidos encontram-se presentes na Figura 26. Nota-se a presença de uma banda larga na região entre 3550 e 3200 cm^{-1} , referente aos estiramentos OH, e de uma banda em 1625 cm^{-1} , devido à deformação angular da água. A ocorrência destas bandas dá suporte ao modelo para os óxidos proposto na Figura 23. Os espectros IV apresentam, ainda, uma banda intensa na região de $750\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, atribuída à sobreposição das bandas características de $\nu\text{ Ti-O}$ e $\delta\text{ Ti-O-Ti}$ do TiO_2 .

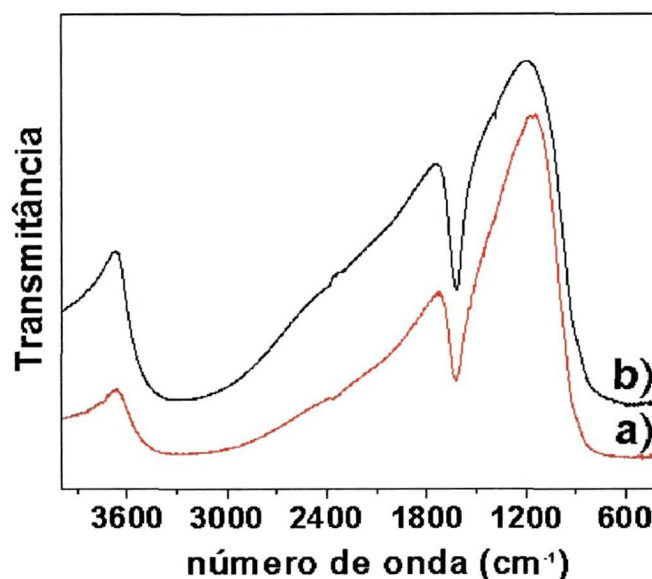


Figura 26: Espectros IV das amostras: a) TiO_2 e b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$.

O comportamento térmico do TiO_2 e do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ foi estudado por TGA/DSC; as curvas são apresentadas na Figura 27. A curva de DSC do TiO_2 (Fig.27-A) exibe dois eventos endotérmicos a 36 e 76 °C, correspondendo a uma perda de massa de 14,32 % até 180 °C, associado à eliminação de água e álcool adsorvidos [64,113].

A perda de massa de 7,22% observada na região de 200-400 °C é acompanhada de dois picos endotérmicos fracos, e atribuída ao processo de desidroxilação dos grupos OH superficiais, através de reações de sinérese [64]. A temperaturas maiores de 400 °C não há perda de massa significativa, e observa-se um pico exotérmico centrado em ~605 °C atribuído à transição de fase anatase-rutilo. É importante notar que a temperatura em que ocorre a transição de fase depende grandemente de alguns fatores como ao tipo de precursor utilizado, o tamanho do precursor, a razão molar utilizada entre a água e o precursor e o tamanho da partícula [64]. A transformação de fase depende diretamente da estabilidade do sol formado e pode-se obter a fase rutilo em uma grande faixa de temperatura, de 160 até 700 °C [59].

As curvas de TGA/DSC do $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ (Fig.27-B) são similares às observadas para o TiO_2 , exceto pelo fato de que a perda de massa total observada é ligeiramente maior (21,4 % para o TiO_2 e 24,8 % para o $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$).

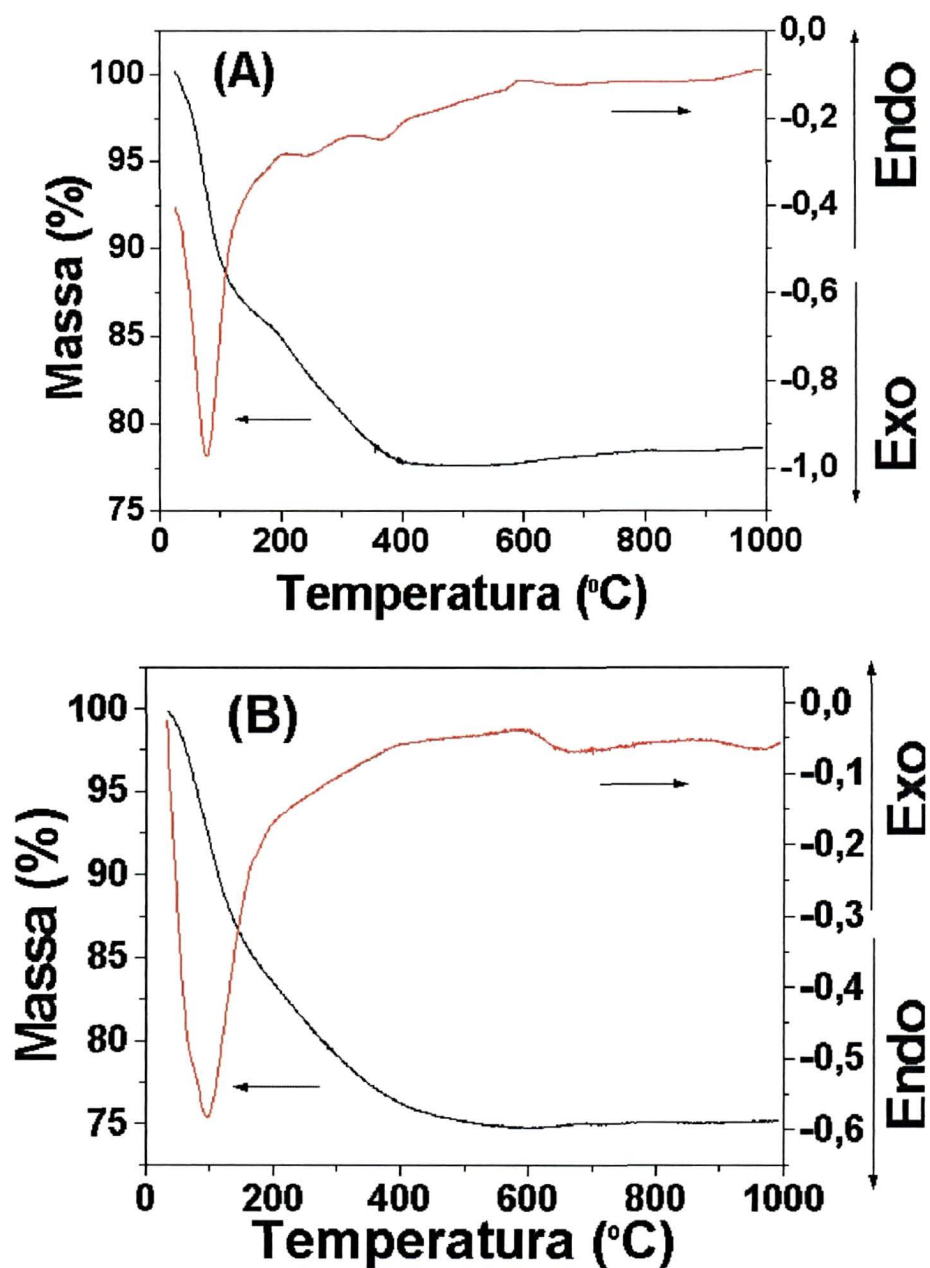


Figura 27: Curvas de TG e DSC do TiO_2 (A) e $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ (B) obtido pelo processo sol-gel.

Os dados apresentados até o momento contém informações básicas sobre os óxidos TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, que constituem a fração inorgânica dos híbridos que foram estudados neste trabalho. Uma completa caracterização destes óxidos e o primeiro relato do óxido misto inédito $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, pode ser encontrada na referência [113]. A seguir, serão abordados aspectos relacionados às espécies formadas pelo isolamento destes óxidos após a mistura da anilina (monômero) ao meio reacional (amostras óxidos/anilina).

4.2) Amostras híbridas TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$

As amostras $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ foram caracterizadas por diversas técnicas, visando interpretar as interações entre os óxidos e a anilina. Nas Figuras 28 e 29 estão presentes os espectros de infravermelho destas amostras.

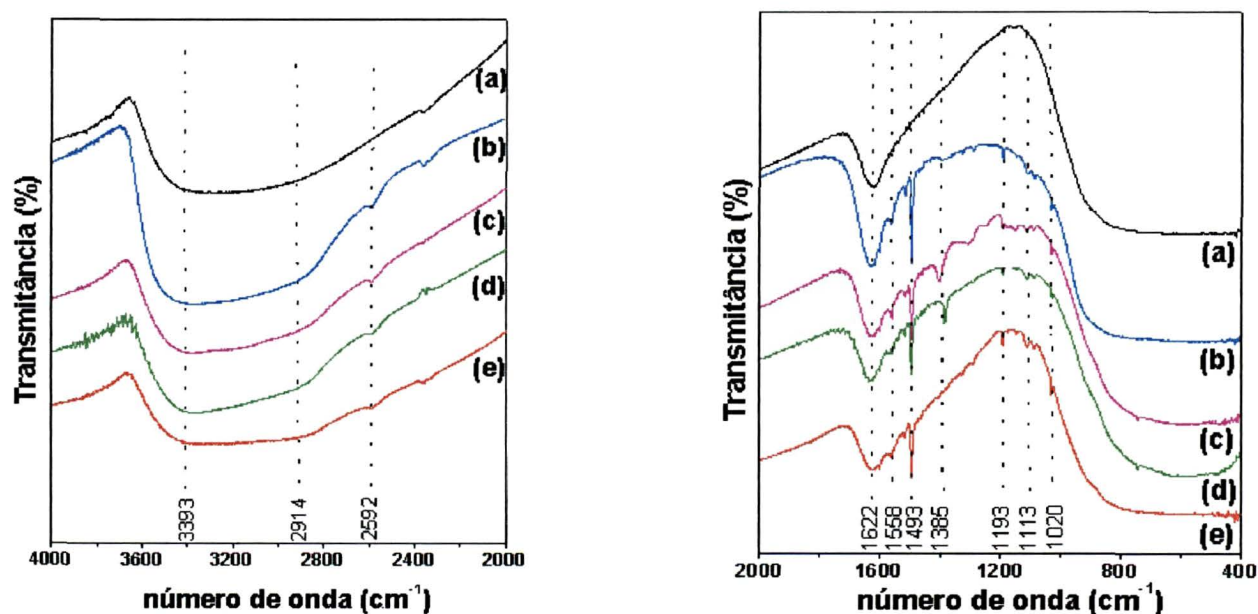


Figura 28: Espectros IV das amostras óxido/monômero: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{ani.2-A}$.

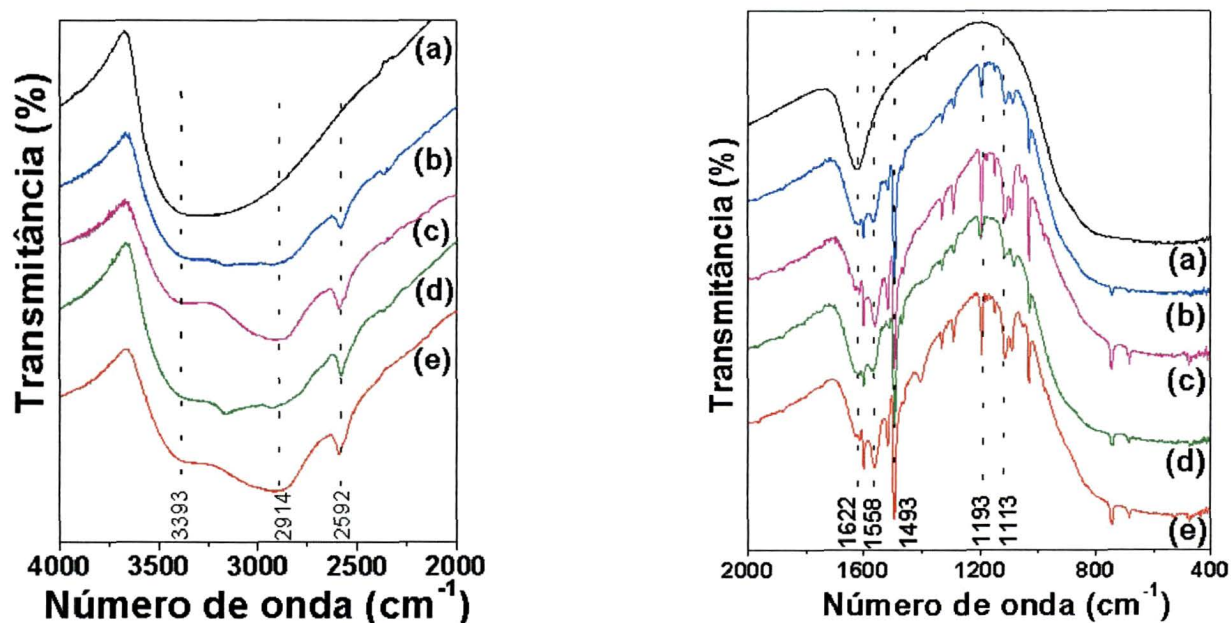


Figura 29: Espectros IV das amostras óxido/monômero: a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1-A}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2-A}$.

Observa-se, na Figura 28, um conjunto de novas bandas quando comparado com o espectro do TiO_2 puro, todas atribuídas ao cátion anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), conforme apresentado na Tabela 3. A presença deste último nas amostras $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ pode ser decorrente da protonação da anilina no meio reacional (que contém HCl), ou de reações ácido/base com os grupamentos OH superficiais do óxido, de acordo com o esquema a seguir:

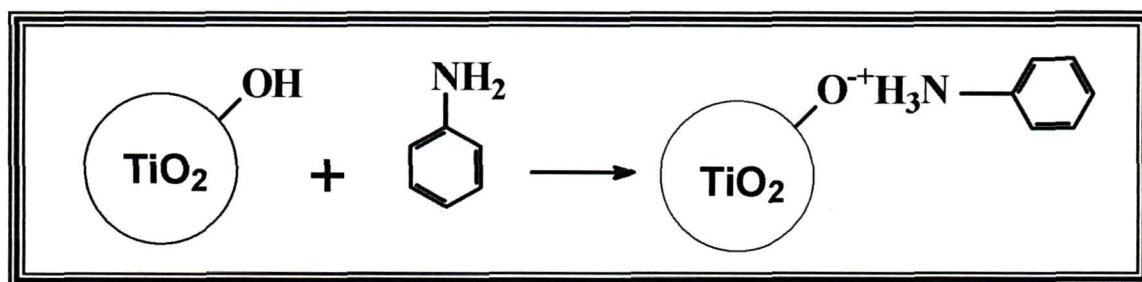


Tabela 3 – Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras TiO₂/ani, da anilina e do cátion anilínio [121-124].

TiO ₂ /ani.1	TiO ₂ /ani.1-A	TiO ₂ /ani.2	TiO ₂ /ani.2-A	Anilina	Anilínio	Atribuições
					3629 F	
					3431 F	
3393 F	3382 F	3379 F	3375 F			ν O-H (H ₂ O, OH superfície)
					3355 m	
					3215 F	
					3071 F	
					3034 F	
2914 F	2914 F	2914 F	2912 F		2916	ν NH ₃ ⁺ assimétrico
2592 F	2594 F	2594 F	2594 F		2590	ν NH ₃ ⁺ simétrico banda de combinação
1622 F	1622 F	1622 F	1622 F			δ H ₂ O
					1619 m	
					1605 m	
1599 f	1599 f	1599 f	1599 f		1599	δ NH ₃ ⁺ assimétrico
1558 f	1558 f	1558 f	1558 f	1559		ν C-C do anel
1515 m	1515 m	1515 m	1515 m		1500	δ NH ₃ ⁺ simétrico
1493 F	1493 F	1493 F	1493 F	1498 m	1470	Overtone δ C-H fora do plano
1385 f	1385 f	1385 f	1385 f	1353		ν C-C do anel
1293 f	1293 f	1293 f	1293 f		1278	ν C-NH ₂
1193 m	1193 m	1193 m	1193 m	1175		δ no plano C-H
1113 m	1113 m	1113 m	1113 m		1113	Rocking NH ₃ ⁺
1089 f	1089 f	1089 f	1089 f		1090	Rocking NH ₃ ⁺
1030 f	1030 f	1030 f	1030 f		1020	ν C-N
					881 F	
745 f	745 f	745 f	745 f	754 f	745 f	δ C-H fora do plano
					692 f	γ CH benzeno monossustituído
					503 m	Deformação do anel

F = forte, m = médio, f = fraco.

Comparando-se os espectros das amostras do Grupo I (anilina adicionada anteriormente à etapa de hidrólise) com aqueles do Grupo II (anilina adicionada após a formação do sol), pode-se observar que estes são muito similares, indicando que o monômero interage de maneira similar com o TiO_2 , independentemente da sua ordem de adição ao meio reacional.

Os espectros IV das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani}$ estão presentes na Figura 29. Nota-se um perfil similar aos espectros TiO_2/ani , com as bandas atribuídas ao cátion anilínio, indicando, de maneira similar ao observado para o TiO_2 , que este cátion encontra-se adsorvido à superfície do óxido misto. Entretanto, nota-se nos espectros presentes na Fig. 29, que a intensidade das bandas devidas ao cátion anilínio é muito superior à intensidade destas mesmas bandas observada para o TiO_2 (vide Fig. 28), o que pode ser um indicativo de que a quantidade de anilínio adsorvida no $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é bem maior que no TiO_2 . As novas bandas observadas na Fig. 29 são as mesmas que as observadas na Fig. 28, e as atribuições concordantes com a Tabela 3.

O espectro de FTIR da anilina pura apresenta bandas diferentes das amostras híbridas, indicando que a anilina presente está ligada ao óxido através da protonação da anilina, formando o cátion anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$). As bandas de OH livres são geralmente centradas em 3735, 3676 e 3653 cm^{-1} . Nas amostras óxido/anilina estas bandas passam a aparecer em energias mais baixas, e têm suas intensidades diminuídas, devido às vibrações ficarem mais dificultosas.

Os difratogramas de raios-X das amostras TiO_2/ani estão presentes na Figura 30. Como mencionado anteriormente, o TiO_2 é obtido majoritariamente na forma anatase contendo pequena fração de bruquita. Nota-se que os difratogramas de todas as amostras TiO_2/ani apresentam o mesmo perfil, indicando que a presença da anilina no

meio reacional não altera a estrutura do TiO_2 formado. O tamanho médio dos cristalitos de TiO_2 em cada amostra foi calculado através da lei de Scherrer, obtendo-se valores de 8,67; 7,14; 10,47; 9,17 e 9,13 nm para as amostras TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ani.1}$, $\text{TiO}_2/\text{ani.1-A}$, $\text{TiO}_2/\text{ani.2}$ e $\text{TiO}_2/\text{ani.2-A}$, respectivamente.

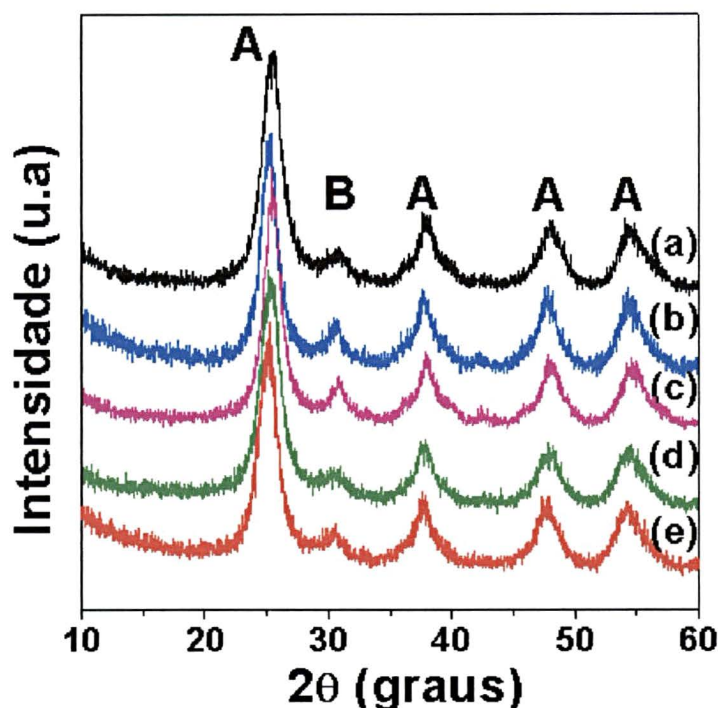


FIGURA 30: Difratogramas de raios-X das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{ani.2-A}$. A = picos referentes à fase anatase, B = pico referente à fase bruquita.

Os difratogramas de raios-X das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani}$ apresentam perfis completamente diferentes dos difratogramas das amostras TiO_2/ani , conforme ilustrado na Figura 31. Pode-se observar que, tal qual na síntese do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ sem a presença da anilina (fig.31-a), os difratogramas das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani}$ apresentam os picos característicos das fases anatase e bruquita. Entretanto, além destes, nota-se a

presença de uma série de novos picos, bem definidos, bastante estreitos e de alta intensidade. A ocorrência destes novos picos pode estar relacionada à difração de planos formados entre as moléculas de anilina adsorvidas na superfície das nanopartículas, uma vez que não se trata de um padrão conhecido para possíveis espécies que poderiam estar presentes no meio, como o cloreto de anilínio. Efeitos muito similares têm sido observados para nanopartículas de prata contendo tióis na sua superfície [125].

Segundo Dance e colaboradores, para o sistema Ag-tiol os padrões de difração observados podem ser interpretados em termos de uma estrutura cristalina na qual os átomos de Ag e de S estão em camadas regularmente empilhadas, possuindo um bom espaçamento entre as camadas e as distâncias de repetição das mesmas é relativamente pequena [126]. Um esquema interessante que ilustra tal efeito no sistema Ag-tiol é mostrado na Figura 32. Por analogia, podemos imaginar em nosso sistema as partículas do óxido misto sendo circundadas pelas moléculas da anilina dando origem aos padrões de DRX observados na Fig. 31. O tamanho médio dos cristalitos do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ nas amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ foi calculado através da Lei de Scherrer, obtendo-se valores na ordem de 6,26; 6,25; 6,55; 6,35 e 6,44 nm para as amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1}$, $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1-A}$, $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2}$, $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2-A}$, respectivamente, o que indica que as partículas de $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ são menores que as similares de TiO_2 , também quando estes óxidos são obtidos na presença da anilina.

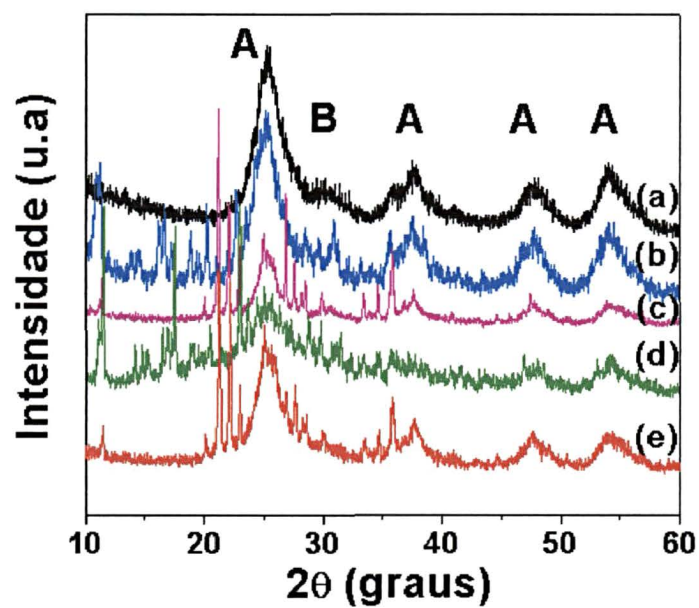


FIGURA 31: Difratoogramas de raio-X das seguintes amostras: a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1-A}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.2-A}$.

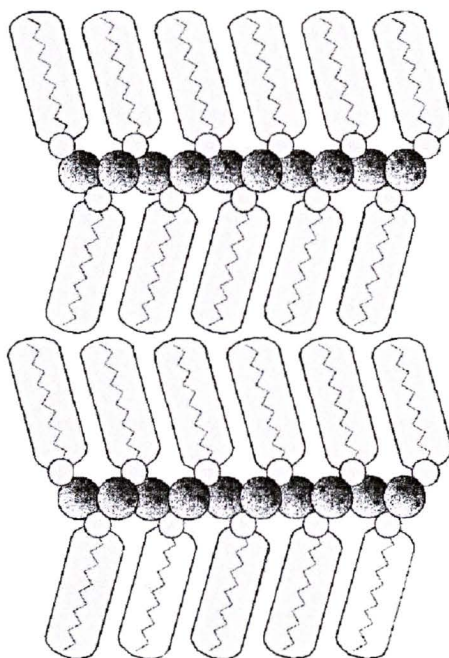


Figura 32: Esquema representativo da organização lamelar das cadeias em tiolatos de prata. [127].

Para confirmar que os picos estreitos observados nos difratogramas de raios-X das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ devem-se à presença das moléculas de anilina, a amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1-A}$ foi lavada sucessivas vezes com água destilada.

O difratograma desta amostra está presente na Figura 33, onde pode ser observado a ocorrência dos picos da fase anatase, e o desaparecimento da maioria dos picos presentes anteriormente à lavagem.

A observação dos novos picos resultantes da organização superficial da anilina/anilínio nos difratogramas de raios-X das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$, e a não ocorrência destes picos nas amostras $\text{TiO}_2/\text{anilina}$, indica claramente que a interação da anilina/anilínio com a superfície das nanopartículas de $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é mais efetiva que na do TiO_2 . Esta observação foi confirmada por outras técnicas de caracterização, conforme relatado a seguir.

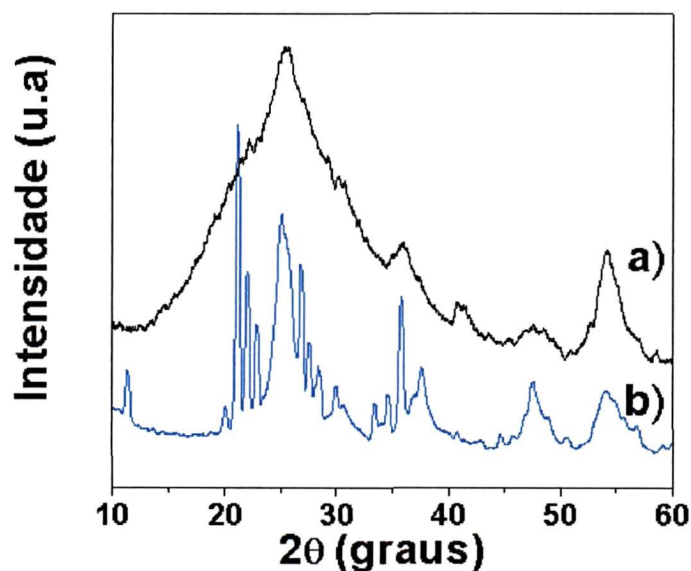


Figura 33: Difratogramas de raio-X da amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{ani.1-A}$: a) amostra após lavagem exaustiva, b) amostra bruta (sem lavar).

Os dados de análise termogravimétrica do TiO_2 puro e das amostras $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ estão presentes na Figura 34. Nota-se através da curva de TG que as amostras TiO_2/Ani apresentam perfis de perda muito similares entre si e diferente do observado para o TiO_2 puro, caracterizado por uma significativa perda de massa na região entre 250 e 440 °C. Esta perda de massa está associada a três eventos exotérmicos na curva de DSC destas amostras, Figura 35, na região de 280, 340 e 395 °C, e está relacionada à decomposição da anilina adsorvida na superfície do óxido. Todas as amostras apresentam eventos endotérmicos em baixas temperaturas, devido à eliminação de água e álcool adsorvidos na superfície. Os dados de TG e DSC destas amostras estão sumarizados na Tabela 4.

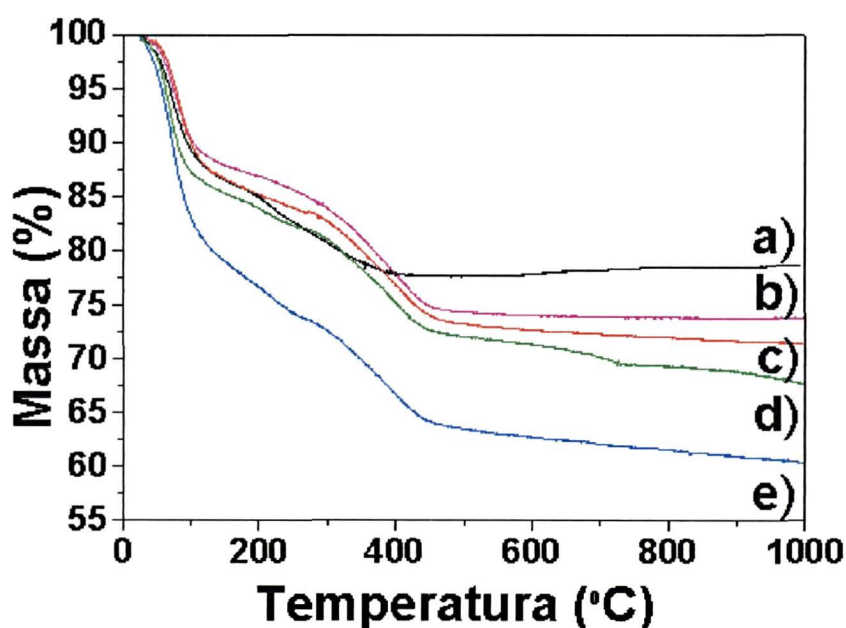


Figura 34: Curvas termogravimétricas das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$

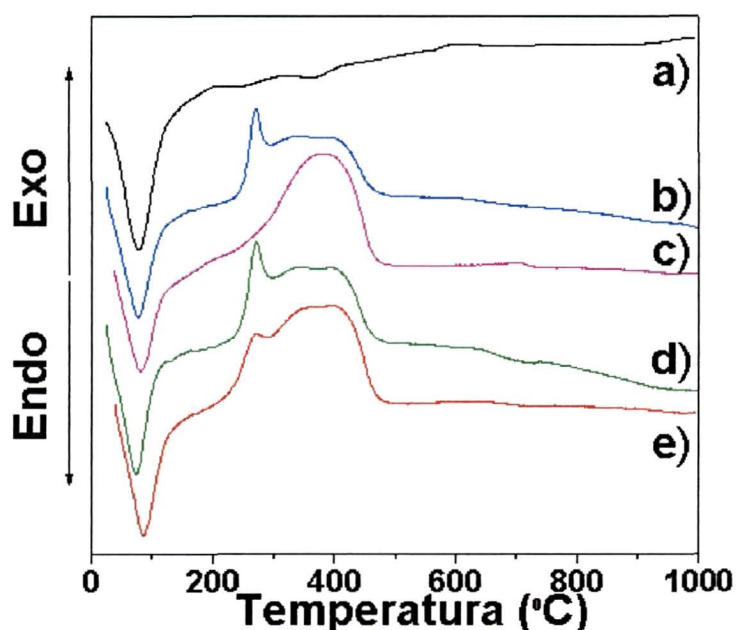


Figura 35: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Ani.2-A}$

Na Figura 36 estão presentes as curvas de análise térmica das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Anilina}$. Nota-se que os comportamentos térmicos das amostras são muito similares entre si. Entretanto, quando comparado com as amostras híbridas TiO_2/Ani , observa-se um comportamento completamente diferente, marcado por uma significativa perda de massa entre ~ 130 e ~ 260 °C, observado nas amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$ e ausente nas amostras $\text{TiO}_2/\text{anilina}$. Estas perdas estão acompanhadas por dois eventos endotérmicos nas respectivas curvas de DSC (Figura 37), também não observadas nas curvas DSC dos híbridos $\text{TiO}_2/\text{anilina}$.

Estes eventos podem estar associados à evaporação da anilina adsorvida na superfície do óxido. A ausência destes eventos nas amostras de TiO_2/ani (grupos I e II) indica que a presença do Sn induz a diferentes tipos de interações entre a anilina (anilínio) e o óxido, corroborando os dados de difratometria de raios-X apresentados

anteriormente. Estes resultados podem ser um indício de que, na solução sólida $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, o Sn encontra-se predominantemente na superfície das nanopartículas.

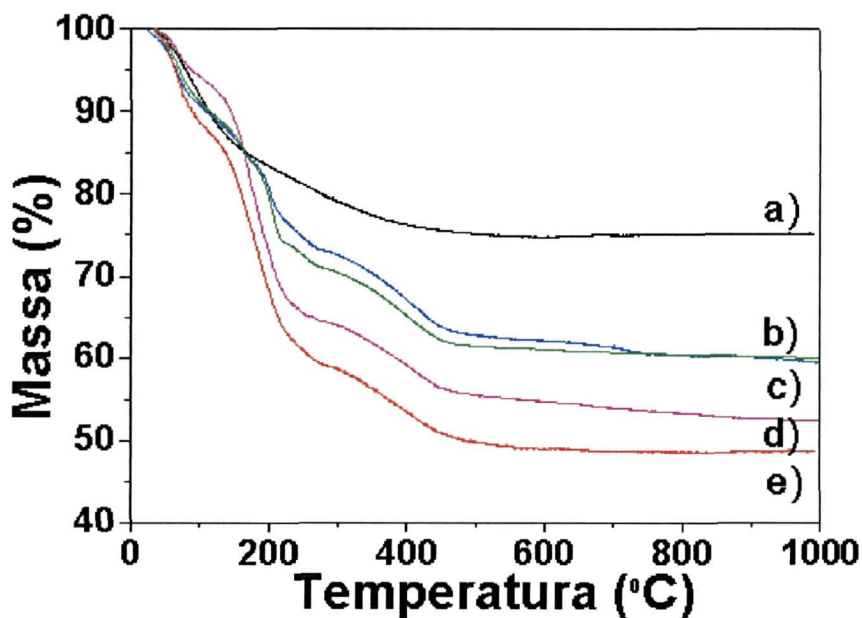


Figura 36: Curvas termogravimétricas das amostras: a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2-A}$

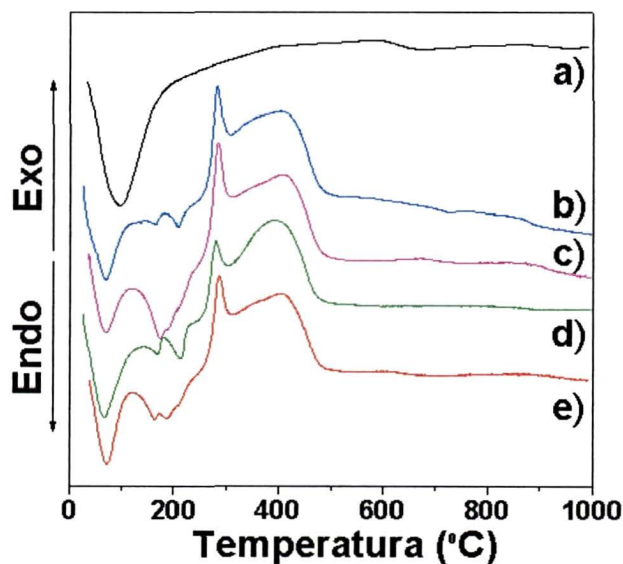


Figura 37: Curvas DSC das amostras: a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1-A}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$

Tabela 4: Dados obtidos das curvas de TG e DSC para as amostras TiO₂/Anilina.

Amostras	Temp. DSC (°C)	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições
TiO ₂ /Ani.1	25	endotérmico	25 – 114	18,57	Perda de água e álcool
	78	endotérmico			
			114 – 261	7,54	Perda de água
	271	exotérmico	261 – 444	13,53	Queima da anilina
	340	exotérmico			
	402	exotérmico			
630	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)	
Total %				39,64	
Anilina %				13,53	
TiO ₂ /Ani.1-A	38	endotérmico	25 – 112	10,67	Perda de água e álcool
	79	endotérmico			
	382	exotérmico	112 – 442	15,57	Queima da anilina
	704	exotérmico			
Total %				26,24	
Anilina %				15,57	
TiO ₂ /Ani.2	25	endotérmico	25 – 112	13,38	Perda de água e álcool
	74	endotérmico			
			112 – 274	4,71	Perda de água (sinérese)
	271	exotérmico	274 – 673	14,21	Queima da anilina
	346	exotérmico			
	397	exotérmico			
	628	exotérmico			
	746	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				32,30	
Anilina %				14,21	
TiO ₂ /Ani.2-A	38	endotérmico	25 – 117	11,97	Perda de água e álcool
	84	endotérmico			
			117 – 277	4,59	Perda de água
	270	exotérmico	277 – 444	11,95	Queima da anilina
	352	exotérmico			
	396	exotérmico			
	618	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				28,51	
Anilina %				11,95	

Em temperaturas superiores a 260 °C observa-se a etapa de decomposição da anilina similar à observada nas amostras TiO_2 /anilina. Os dados obtidos por termogravimetria e DSC estão sumarizados na Tabela 5. Observa-se que a quantidade de anilina adsorvida nestas amostras é superior às observadas para as amostras TiO_2 /anilina (Tabela 4). Para calcular a quantidade aproximada de anilina nestas amostras, considera-se a perda de massa observada na região de $\sim 90 - 250^\circ\text{C}$, e subtraiu-se a perda de massa nesta mesma região observada para o óxido puro. A este valor, somou-se a perda de massa relacionada à queima da anilina na faixa de $250 - 460^\circ\text{C}$. É importante esclarecer que este procedimento leva a quantidades aproximadas de anilina, uma vez que a quantidade de H_2O e grupos OH em cada amostra certamente é diferente da presente no óxido puro.

Como as amostras foram preparadas de maneira análoga pode-se também atribuir este fato à maior afinidade entre as moléculas de anilina e a superfície do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, quando comparado ao TiO_2 .

De acordo com os resultados apresentados até o momento, pode-se chegar às seguintes conclusões, com relação às amostras de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ com anilina: i) a presença da anilina no meio reacional não altera a estrutura dos óxidos formados; ii) a anilina interage com a superfície das nanopartículas dos óxidos e apresenta-se na forma de cátion anilínio; iii) a interação da anilina/anilínio com o óxido misto é muito mais efetiva que com o TiO_2 ; iv) para ambos os óxidos, a ordem de adição da anilina ao meio reacional (pré ou pós-hidrólise) não acarreta em nenhuma alteração no material final obtido.

Tabela 5: Dados obtidos das curvas de TG e DSC para as amostras (Ti,Sn)O₂/Ani.

Amostras	Temp. DSC (°C)	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições
(Ti,Sn)O ₂ /Ani.1	25	endotérmico	25 – 94	8,82	Perda de água e álcool
	69	endotérmico			
	157	endotérmico	94 – 251	16,62	Perda de água e evaporação da
	206	endotérmico			
	283	exotérmico	251 – 461	15,13	Queima da anilina
	402	exotérmico			
	760	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				40,57	
Anilina %				20,10	
(Ti,Sn)O ₂ /Ani.1-A	35	endotérmico	25 – 89	4,96	Perda de água e álcool
	70	endotérmico			
	172	endotérmico	89 – 218	26,33	Perda de água e evaporação da anilina
	189	endotérmico			
	284	exotérmico	218 – 447	16,35	Queima da anilina
	406	exotérmico			
	673	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				47,64	
Anilina %				31,03	
(Ti,Sn)O ₂ /Ani.2	25	endotérmico	25 – 112	13,38	Perda de água e álcool
	74	endotérmico			
	170	endotérmico	112 – 274	19,04	Perda de água e evaporação da anilina
	212	endotérmico			
	271	exotérmico	274 – 673	14,21	Queima da anilina
	346	exotérmico			
	628	exotérmico			
	746	exotérmico			Transição de fase
Total %				40,07	
Anilina %				21,60	
(Ti,Sn)O ₂ /Ani.2-A	38	endotérmico	25 – 117	11,97	Perda de água e álcool
	84	endotérmico			
	164	endotérmico	117 – 277	28,25	Perda de água e evaporação da
	187	endotérmico			
	270	exotérmico	277 – 444	11,95	Queima da anilina
	352	exotérmico			
	396	exotérmico			
	618	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				51,35	
Anilina %				28,75	

Uma vez caracterizadas as interações entre a anilina e os óxidos, trataremos agora das amostras híbridas contendo a polianilina.

4.3) Híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidos pela polimerização realizada diretamente no meio reacional

Discutiremos neste tópico somente as amostras que foram polimerizadas através da adição do agente oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ diretamente ao meio reacional (grupos I e II TiO_2 e grupos III e IV $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$). Todas as amostras pertencentes a esta classe foram obtidas com a coloração verde (Tabela 1, cap.3), o que sugere a formação da polianilina em sua forma condutora, sal esmeraldina (SE), como confirmado por espectroscopia IV, Raman e UV-Vis, discutidos adiante.

A quantidade de polianilina formada em cada híbrido pode ser estimada através de análises térmicas destas amostras. As curvas termogravimétricas das amostras TiO_2/Pani dos Grupos I e II estão presentes na Figura 38. Os termogramas das amostras apresentam, além da perda de massa observada no TiO_2 puro, devida à eliminação da água, álcool e, ao processo de desidroxilação dos grupos OH superficiais, uma perda de massa adicional na faixa de $\sim 300\text{-}550^\circ\text{C}$, atribuída à degradação da polianilina. Esta última perda de massa está correlacionada com dois picos exotérmicos intensos na curva de DSC destas amostras, em $\sim 400^\circ\text{C}$ e 500°C , conforme ilustrado na Figura 39. As curvas de DSC dos híbridos apresentam, ainda, um pico endotérmico em $\sim 88^\circ\text{C}$ (devido à perda de H_2O) e pico exotérmico em $\sim 680^\circ\text{C}$ atribuído à transição de fase anatase-rutilo.

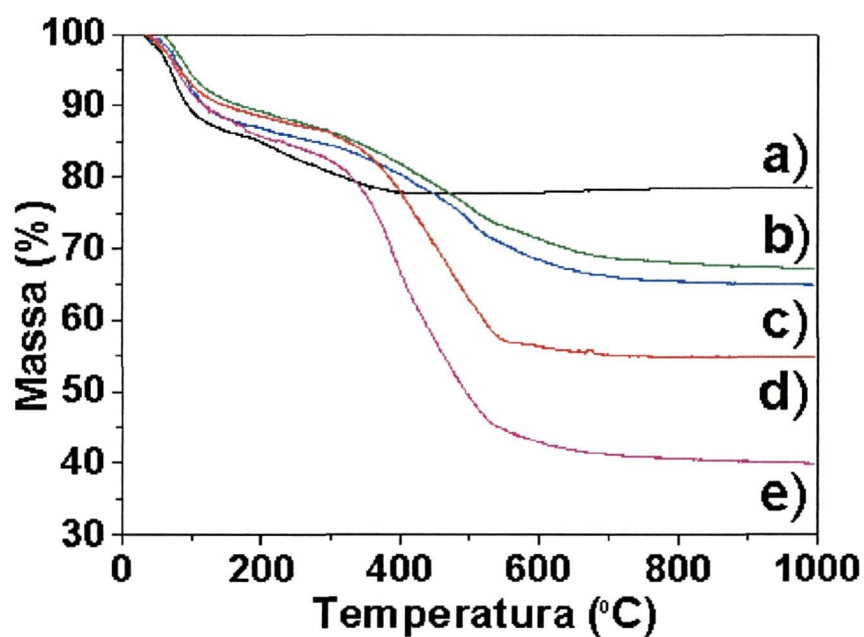


Figura 38: Curvas termogravimétricas das amostras híbridas TiO₂/Pani formadas diretamente no meio reacional. a) TiO₂, b) TiO₂/Pani.4, c) TiO₂/Pani.2, d)TiO₂/Pani.4-A, e) TiO₂/Pani.2-A

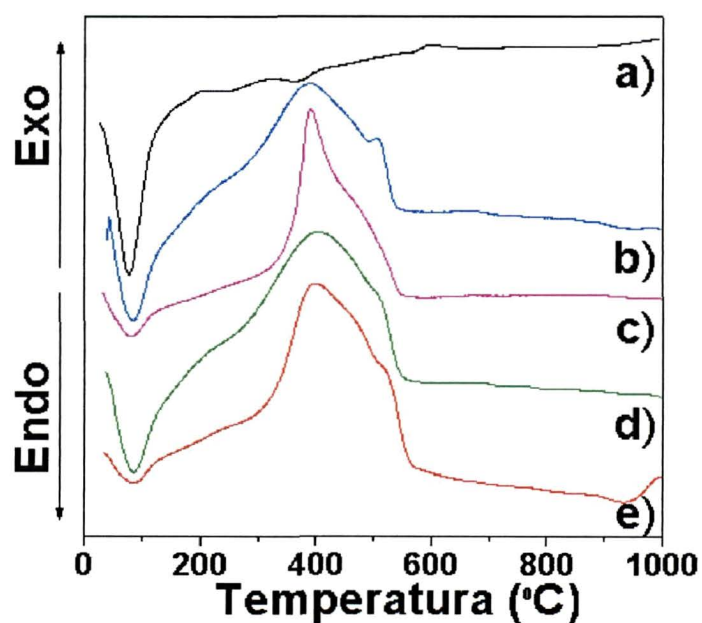


Figura 39: Curvas DSC das amostras híbridas TiO₂/Pani formadas diretamente no meio reacional. a) TiO₂, b) TiO₂/Pani.2, c) TiO₂/Pani.2-A, d)TiO₂/Pani.4, e) TiO₂/Pani.4-A

Os dados de TGA e DSC dos híbridos TiO_2/Pani estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados das curvas de TG e DSC das amostras híbridas TiO_2/Pani dos Grupos I e II.

Amostras	Temp. DSC ($^{\circ}\text{C}$)	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições
$\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$	38	endotérmico	25 – 130	10,48	Perda de água e álcool
	84	endotérmico			
			130 - 330	6,04	Perda de água por sinérese
	384	exotérmico	330 - 540	17,97	Queima da Pani
	504	exotérmico			
	650	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				34,49	
Pani %				17,97	
$\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$	36	endotérmico	25 – 130	8,72	Perda de água e álcool
	85	endotérmico			
			130 – 330	24,19	Perda de água por sinérese
	403	exotérmico	330 - 540	16,97	Queima da Pani
	505	exotérmico			
	650	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				31,97	
Pani %				16,97	
$\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$	31	endotérmico	25 – 130	10,33	Perda de água e álcool
	80	endotérmico			
			130 - 330	9,80	Perda de água por sinérese
	389	exotérmico	330 - 540	39,45	Queima da Pani
	464	exotérmico			
Total %				60,16	
Pani %				39,45	
$\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$	34	endotérmico	25 – 130	8,87	Perda de água e álcool
	86	endotérmico			
			130 - 330	6,38	Perda de água por sinérese
	399	exotérmico	330 - 540	29,86	Queima da Pani
	513	exotérmico			
Total %				45,11	
Pani %				29,86	

Através das perdas de massa observadas nas curvas de TGA, foi possível estimar-se as proporções em massa de polianilina em cada amostra, de acordo com a Tabela 6.

Observa-se claramente que a quantidade de polímero formada nas amostras preparadas a partir das menores quantidades de anilina ($\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$ e $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$) é muito próxima, independentemente do método de preparação.

No caso das amostras obtidas a partir das maiores quantidades de anilina, a amostra $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, preparada com a adição de anilina anteriormente à hidrólise, apresenta maior quantidade de polímero (39,45 %) que a amostra similar ($\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$) preparada através da adição da anilina após a formação do sol (29,86 %), mesmo tendo-se partido das mesmas quantidades iniciais de anilina para ambas as amostras.

Os dados de análise térmica das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ (Grupos III e IV) estão presentes na Figura 40, e as curvas de DSC na Figura 41. Nota-se, para todas as amostras, um comportamento térmico muito próximo ao observado para as amostras TiO_2/Pani . Os dados sumarizados encontram-se descritos na Tabela 7.

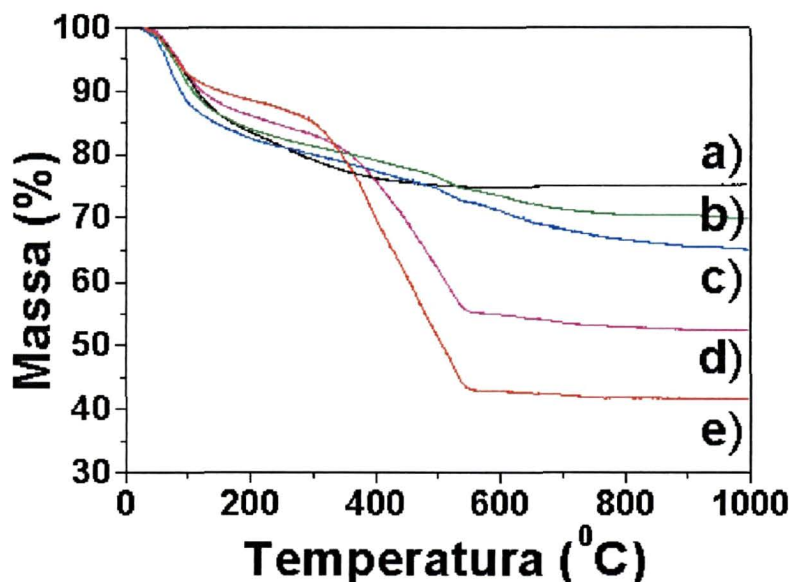


Figura 40: Curvas termogravimétricas das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ formadas diretamente no meio reacional. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$

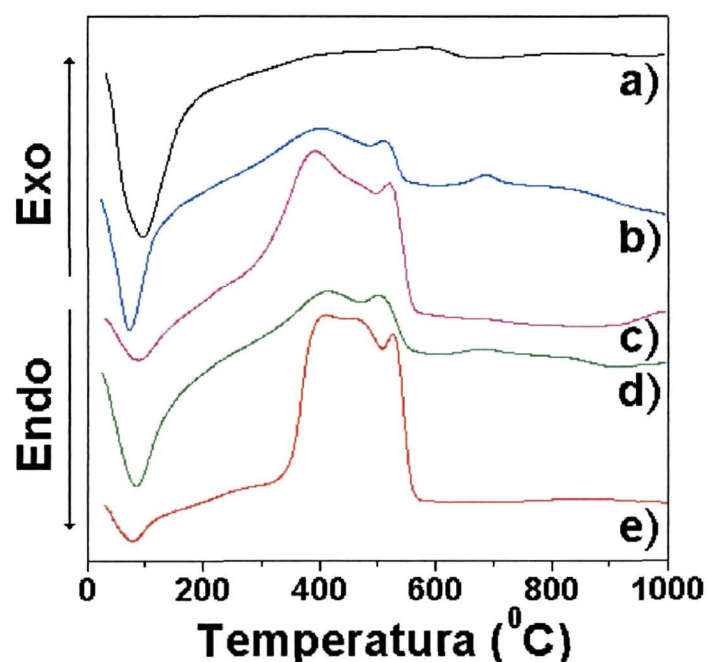


Figura 41: Curvas DSC das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ formadas diretamente no meio reacional. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$

Com relação à quantidade de polianilina obtida em cada amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, os dados de TGA indicam que, de maneira análoga aos híbridos TiO_2/Pani , as amostras formadas a partir da menor quantidade inicial de anilina foram produzidas com quantidades de polímero muito próximas, independentemente da rota sintética utilizada (12,50% de Pani na amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$ e 11,70 % na amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$). Entretanto, no caso das amostras originárias da adição de maior quantidade inicial de anilina, o comportamento foi o inverso do observado para as amostras TiO_2/Pani , ou seja, a amostra formada a partir da adição da anilina posteriormente à hidrólise ($(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$) foi formada com uma quantidade de polímero bastante superior (~42,10 %) que a amostra similar formada com a adição de anilina pré-hidrólise $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, com 29,50 % de Pani). Este efeito, provavelmente está relacionado

com a alta afinidade da anilina com a superfície do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, quando comparado com a superfície do TiO_2 , conforme discutido na seção anterior.

Tabela 7 - Dados das curvas de TG e DSC das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ dos Grupos III e IV.

Amostras	Temp. DSC ($^{\circ}\text{C}$)	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$	25	endotérmico	25 – 122	11,8	Perda de água e álcool
	70	endotérmico			
			122 - 300	8,05	Perda de água por sinérese
	402	exotérmico	300 – 550	12,5	Queima da Pani
	509	exotérmico			
	686	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				32,35	
Pani %				12,50	
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$	25	endotérmico	25 – 122	11,20	Perda de água e álcool
	86	endotérmico			
			122 - 300	7,49	Perda de água por sinérese
	412	exotérmico	300 – 550	11,70	Queima da Pani
	501	exotérmico			
	689	exotérmico			Transição de fase (anatase-rutilo)
Total %				30,39	
Pani %				11,70	
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$	30	endotérmico	25 – 122	10,20	Perda de água e álcool
	88	endotérmico			
			122 - 300	6,90	Perda de água por sinérese
	391	exotérmico	300 - 550	29,50	Queima da Pani
	522	exotérmico			
Total %				46,60	
Pani %				29,50	
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$	29	endotérmico	25 – 122	8,95	Perda de água e álcool
	76	endotérmico			
			122 - 300	5,97	Perda de água por sinérese
	461	exotérmico	300 – 550	42,10	Queima da Pani
	529	exotérmico			
Total %				57,02	
Pani %				42,10	

De maneira geral, os dados obtidos por análise térmica das amostras TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ indicam que, exceto pela quantidade de polímero obtida, todas as amostras apresentam comportamento térmico semelhante, caracterizado por perdas de massa em temperatura inferiores a 300°C devidos à desidroxilação, perda de H_2O e álcool residuais, e pela degradação da polianilina na faixa de $300\text{-}550^\circ\text{C}$.

Conforme será discutido adiante, a quantidade de polímero presente em cada híbrido irá influenciar significativamente algumas características das amostras.

Conforme mencionado anteriormente, a formação da polianilina na forma de sal esmeraldina em todos os híbridos obtidos através da polimerização direta no meio reacional, foi confirmada por espectroscopia IV, Raman e UV-Vis. Os espectros IV das amostras dos Grupos I e II (TiO_2/Pani) estão presentes na Figura 42, e os espectros IV dos Grupos III e IV ($(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$), na Figura 43. Os espectros estão apresentados na região de $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, que é onde ocorrem os modos principais e característicos da Pani. A interpretação tentativa das bandas presentes em cada espectro é apresentada nas Tabelas 8 e 9.

A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho pode ser convenientemente usada para estudar a interconversão de estruturas da polianilina. Observa-se, nas Figuras 42 e 43, que os espectros são bastante similares entre si, com todas as bandas podendo ser indexadas a modos vibracionais do SE (Tabelas 8 e 9). A banda característica da polianilina na forma protonada é observada em aproximadamente 1237 cm^{-1} . É interpretada como originária da estrutura do tipo bipôlaron, relacionada ao estiramento de ligação C–N; a banda presente na região de 1603 cm^{-1} pode ser atribuída a modos de estiramento normalmente inativos no infravermelho, que se tornam ativos quando a protonação induz mudanças na

conformação na cadeia do polímero, ou seja, quando são produzidos pôlarons ou bipôlarons, resultando em quebra de simetria ao longo da cadeia; a banda em 1140 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional da estrutura $\text{-NH}^+=$ que é formada durante a protonação. Isto indica a existência de carga positiva na cadeia entre a estrutura dos anéis quinônicos e benzênicos [128].

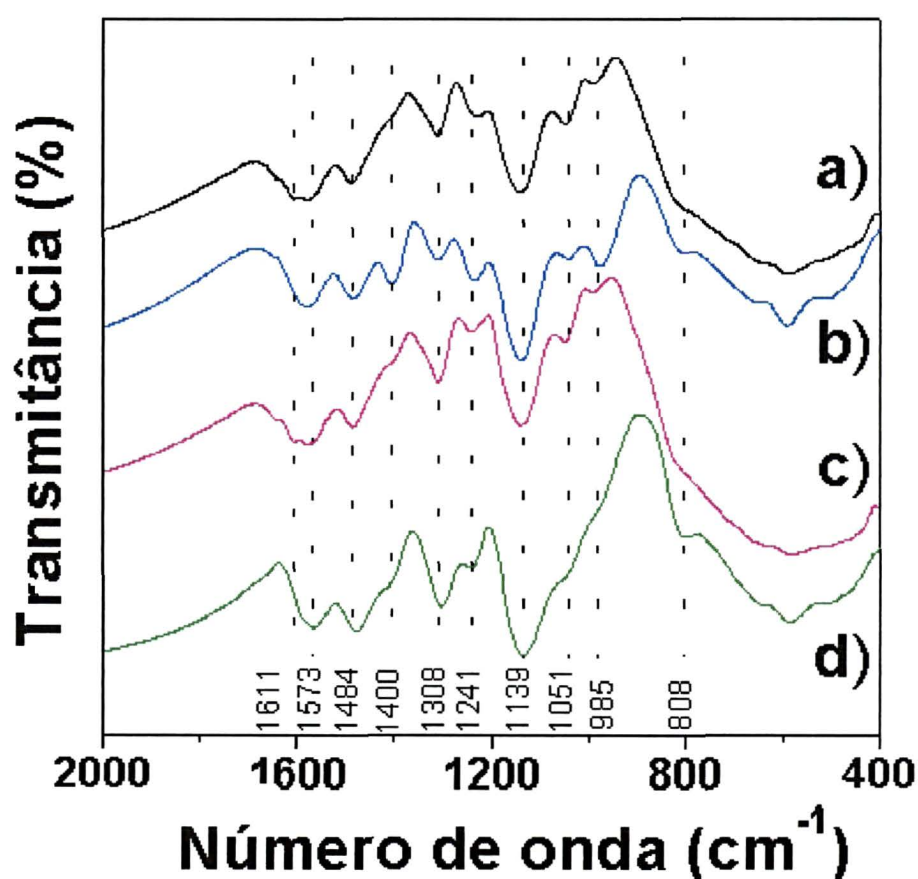


Figura 42: Espectros IV das amostras dos Grupos I e II, polimerizadas diretamente no meio reacional. a) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$, b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$.

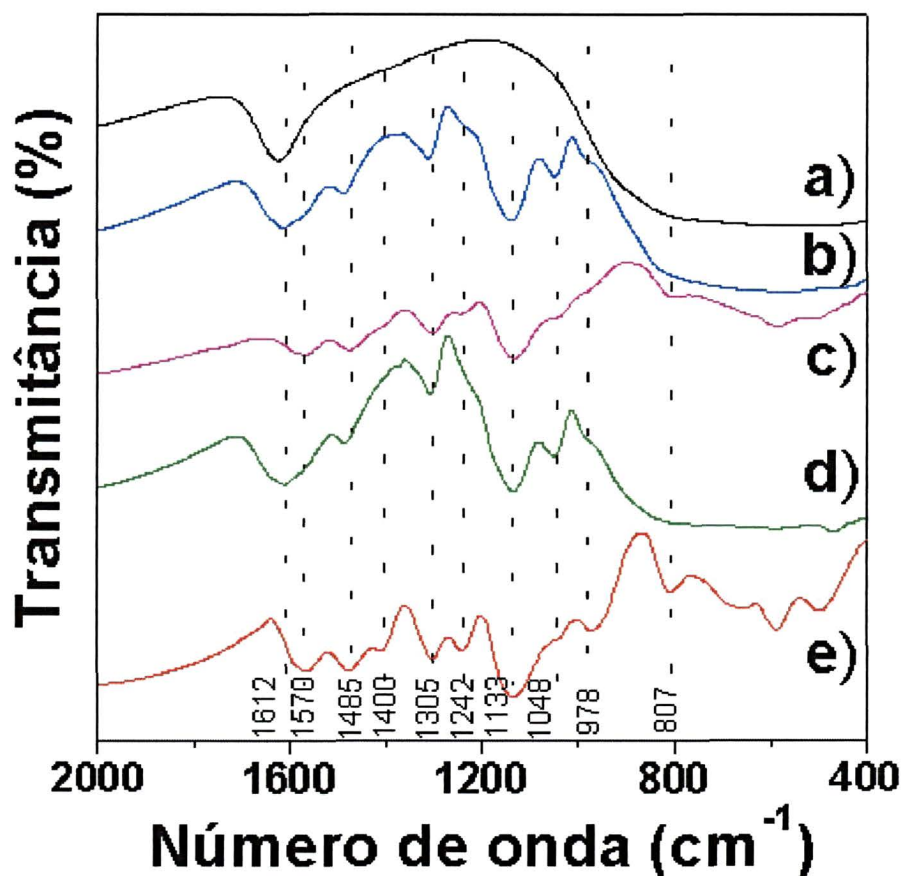


Figura 43: Espectros IV das amostras dos Grupos III e IV, polimerizadas diretamente no meio reacional. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$.

O *doping* da Pani leva a formação de estruturas do tipo quinônicas $-\text{NH}^+=$. A carga na cadeia do polímero pode levar ao aumento do momento dipolar da molécula e consequentemente resultar no aumento de intensidade das bandas IV.

Um aspecto interessante observado nas Figuras 42 e 43 é que os espectros IV não são diferenciados de acordo com os diferentes grupos de amostras, indicando que a ordem de adição da anilina não modifica as características da Pani formada. Por outro

lado, algumas diferenças sutis são observadas entre os espectros das amostras contendo diferentes quantidades de Pani. De uma maneira geral, a intensidade de algumas bandas (basicamente em $\sim 1238\text{ cm}^{-1}$ e 1048 cm^{-1}) é afetada pela quantidade de polímero presente no híbrido, de maneira análoga para ambos os sistemas, com TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. Resultados parecidos foram descritos por Somani e colaboradores [111] e Feng e colaboradores [109] para híbridos TiO_2 -polianilina, e explicados como decorrentes de restrições em alguns modos vibracionais do polímero devido à interação com a superfície do óxido.

Tabela 8: Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras dos Grupos I e II obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional [108,124,128-132].

$\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$	Atribuições
1605 F	1606.F	1605 F	1611 F	ν C=C inativo, induzido pela formação de pôlarons.
1576 m	1579 m	1567 m	1573 m	δ anel quinônico
1488 m	1485 m	1486 m	1484 m	ν anel semi benzênico
1400 f	1400 F	1401 f	1398 F	
1311 m	1309 m	1310 m	1308 m	δ N-H anel benzênico
1230 m	1240 m	1241 m	1241 m	ν C-N estrutura bipôlaron
1140 F	1139 F	1139 F	1139 F	ν C-NH ⁺ =-
1047 m	1029 m	1051 m	1051 m	δ C-H no plano
991 m	977 m	990 f	985 m	
	800 m		808 m	δ C-H anel aromático fora do plano

F = forte, m = médio, f = fraco.

Tabela 9: Modos vibracionais e atribuições tentativas dos espectros IV das amostras dos Grupos III e IV obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional [108,124,128-132].

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A	Atribuições
1611 F	1604.m	1611 F	1612 F	ν C=C inativo, induzido pela formação de polarons.
1568 m	1568 m	1568 m	1570 m	δ anel quinônico
1489 f	1477 m	1488 m	1485 m	ν anel semi-benzênico
	1402 f		1400 m	
1312 m	1306 F	1308 F	1305 m	δ N-H anel benzênico
1242 f	1245 f	1242 f	1242 m	ν C-N estrutura bipolaron
1140 F	1134 F	1135 F	1133 F	ν C-NH ⁺ =-
1049 m	1049 f	1051 m	1048 m	δ C-H no plano
980 f	980 f	990 f	978 f	
	800 m		808 m	δ C-H anel aromático fora do plano

F = forte, m = médio, f = fraco.

Estas amostras também foram caracterizadas por Espectroscopia Raman, Figuras 44 e 45, utilizando laser vermelho (632,8 nm), no qual a frequência é coincidente com bandas de absorção no visível da polianilina, atribuídas a segmentos de estrutura do tipo cátion radical, conforme será discutido a seguir. Desta forma, devido ao efeito de Raman Ressonante, as bandas devido às vibrações de estruturas quinônicas e semiquinônicas são muito intensas no espectro Raman.

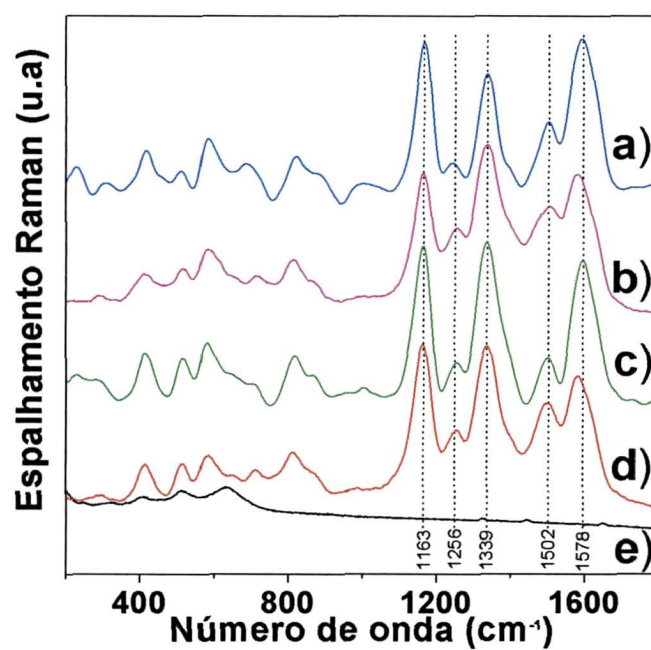


Figura 44: Espectros Raman Amostras TiO_2/Pani : a) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$, b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$, e) TiO_2 .

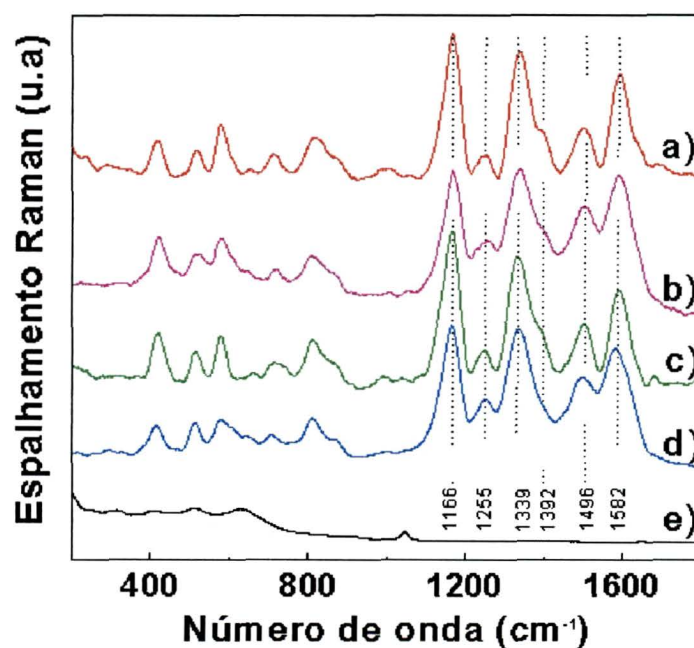


Figura 45: Espectros Raman Amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$.

Como pode ser observado nas Figuras 44 e 45, existem poucas diferenças entre os espectros de todas as amostras, sendo todos formados por bandas atribuídas ao sal esmeraldina [92,95,129-138]. As atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman das amostras TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional estão presentes nas Tabelas 10 e 11. As principais bandas são as seguintes: $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C}=\text{C}$ de anéis quinoidais); $\sim 1496\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C}=\text{N}$ de unidades di-imina quinoidais); $\sim 1334\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C}-\text{N}$ de cátion radical); $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C}-\text{N}$ de unidades di-imina benzênicas); $\sim 1166\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{ C}-\text{H}$ de anéis quinoidais).

Um aspecto extremamente interessante observado na Figura 45 é a presença de uma banda na região de 1392 cm^{-1} para as amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ que contêm menor quantidade de polímero, (especificamente, as amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, (Fig. 45 – a e c, respectivamente). Esta mesma banda não foi observada em nenhuma amostra TiO_2/Pani e aparece como um ombro no espectro da amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$. De acordo com Engert e colaboradores [95], que estudaram diferentes formas de polianilina por espectroscopia Raman utilizando lasers com diferentes comprimentos de onda, esta banda é uma das mais intensas no espectro Raman do SE excitado com laser de 1047 nm, e foi atribuída à presença de portadores de carga livres na forma condutora de polianilina. Pereira da Silva e colaboradores [137,138], também observaram a mesma banda, utilizando o laser de 632,8 nm, em amostras de PANI-CSA/*m*-cresol, visando compreender o efeito do mecanismo de *doping* em diferentes solventes. Estes dois últimos autores concluíram que a presença desta banda na região de 1385 cm^{-1} é um indicativo da alta concentração de transportadores de carga livres na polianilina, decorrente do

mecanismo de *doping* secundário. Baseado nestas considerações pode-se dizer que nos híbridos deste trabalho, formados com $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ e contendo menor quantidade de polímero, a polianilina, na forma sal esmeraldina, foi formada uma conformação estrutural similar à observada em polianilina com *doping* secundário, ou seja, uma conformação do tipo estendida. Esta constatação voltará a ser discutida *a posteriori*.

Tabela 10: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman das amostras TiO_2/Pani obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional [92,103,129,130,133-136,138].

$\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$	$\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$	Atribuições
1168F	1164F	1167F	1163F	δ C-H no plano
1245m	1254m	1255m	1256m	ν C-N
1339F	1336F	1342F	1339F	Banda característica de espécies protonadas ν -C-N ⁺ - presença de pôlarons.
		1351F		
		1478f ombro		ν C=N quinoidal
1504m	1500m	1510m	1502m	
1593F	1596F	1581F	1578F	ν C-C anel benzênico

F = forte, m = médio, f = fraco.

Tabela 11: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman das amostras (Ti,Sn)O₂/Pani obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional [92,103,129,130,133-136,138].

(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A	(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A	Atribuições
1168F	1167F	1169F	1166F	δ C-H no plano
1254f	1247f	1257f	1255f	ν C-N
1338F	1332F	1340F	1339F	Banda característica de espécies protonadas ν -C-N ⁺ - presença de pôlarons.
1394m	1390m	1396m		ν C-N
1505m	1503m	1504m	1496m	ν C=N quinoidal
1594F	1594F	1591F	1582F	ν C-C anel benzênico

F = forte, m = médio, f = fraco.

As amostras dos híbridos TiO₂/Pani e (Ti,Sn)O₂/Pani também foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS-NIR em modo refletância; os espectros encontram-se presentes nas Figuras 46 e 47. Observam-se claramente as bandas características da polianilina na forma sal esmeraldina, atribuídas da seguinte maneira [92,98,130,135,136,139]:

- i) uma banda em ~318 nm, correspondendo ao *band-gap* do material, ou seja, à transição entre a banda de valência e a banda de condução (transição $\pi-\pi^*$);
- ii) uma banda ~420 nm, devida à transição entre uma banda polarônica formada no *band-gap* e a banda de condução (transição polaron- π^*);
- iii) uma banda na região de 690-870 nm, atribuída à transição entre o topo da banda de valência e a banda polarônica (transições π -polaron).

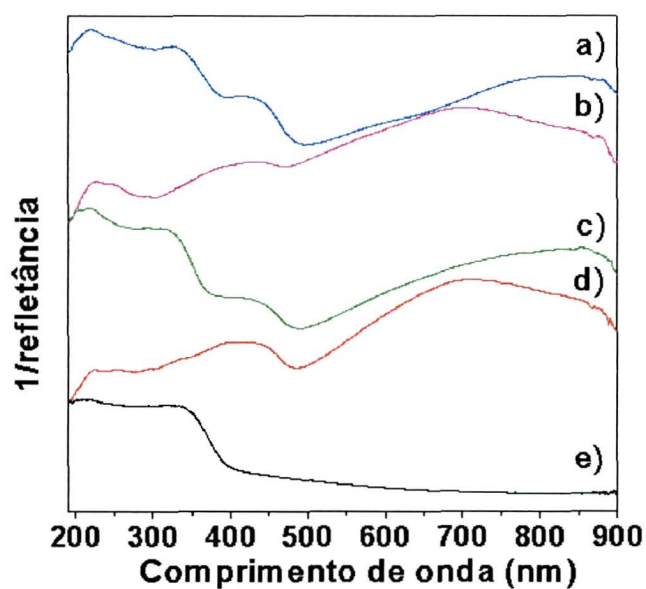


Figura 46: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras TiO_2/Pani : a) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$, b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$, e) TiO_2 .

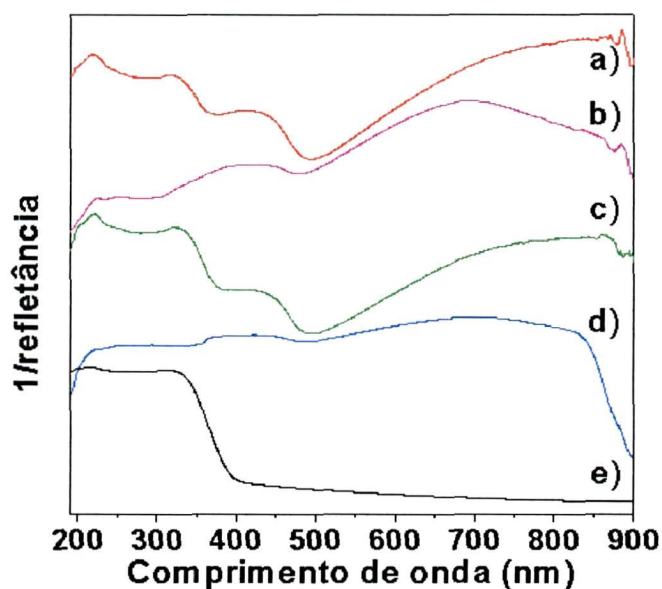


Figura 47: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$.

Um efeito interessante que se pode observar nas Figuras 46 e 47 é uma sensível variação na posição da banda devida à transição π -pôlaron com o aumento da quantidade de polianilina, tanto para os híbridos com TiO_2 quanto para os com $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. De maneira geral, esta banda desloca-se de aproximadamente 860 nm nas amostras contendo baixas quantidades de polímero para ~700 nm nas amostras contendo maiores quantidades de polímero. Estes dados estão explicitados na Tabela 12.

Tabela 12: Dados obtidos pela espectroscopia UV-VIS-NIR- modo refletância para as amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.

Amostras	Bandas π -pôlaron
$\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$	824
$\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$	701
$\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$	853
$\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$	700
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$	866
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$	690
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$	860
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$	702

O deslocamento desta banda polarônica indica uma diferença de interação entre os diferentes tipos de dipolo orientados nos cátions-radicaís das diferentes amostras. Deslocamentos para maiores comprimentos de onda são observados em amostras cuja estrutura da polianilina apresenta-se na forma de cadeias estendidas, típicas do processo de dopagem secundária, devido à maior delocalização dos pôlarons [140,141]. A forma expandida do polímero reduz o número de defeitos na conjugação π nas

ligações do polímero decorrentes da interação intramolecular. Isto não significa que ao longo da cadeia os defeitos tenham desaparecido, mas a conformação linear promove maior mobilidade dos portadores de carga (pôlarons), cujo efeito é um deslocamento na banda polarônica para maiores comprimentos de onda, e consequentemente aumento da condutividade [101,102].

De acordo com as considerações anteriores, pode-se inferir que as amostras formadas com menores quantidades de polímero, (onde a banda é deslocada para a região de 840 nm) possuem a polianilina com conformação de cadeia estendida característica de *doping* secundário, com estrutura do pôlaron deslocalizada [101]. Estes resultados estão de acordo com a presença da banda em 1392 cm^{-1} observada no espectro Raman das amostras contendo o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ como fração inorgânica.

O fato desta banda não ter sido observada nos espectros Raman das amostras contendo TiO_2 , apesar dos espectros UV-Vis indicarem que a configuração estendida da polianilina também ocorre nos híbridos com TiO_2 , pode estar relacionado com o fato de que, aparentemente, as interações óxido/polímero com $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ são mais fortes que com o TiO_2 .

Os difratogramas de raios-X das amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ estão plotados nas Figuras 48 e 49. Todas as amostras híbridas apresentam o mesmo perfil, frente à difração de raio-X, sendo o mesmo observado para os óxidos puros de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, onde se conclui que a estrutura do óxido formado não é modificada pela presença da polianilina, e a polianilina presente nas amostras híbridas é de origem amorfa.

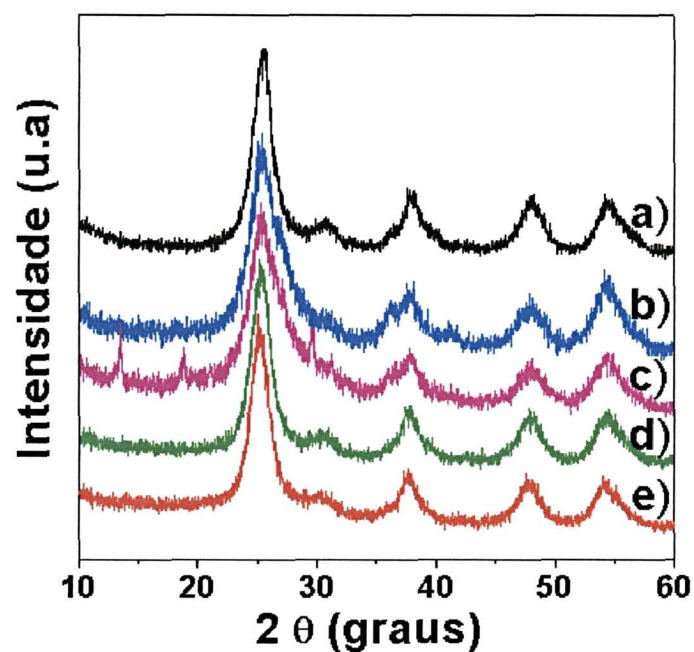


Figura 48: Difratoograma de raio-X das amostras híbridas TiO_2/Pani . a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$ e) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$

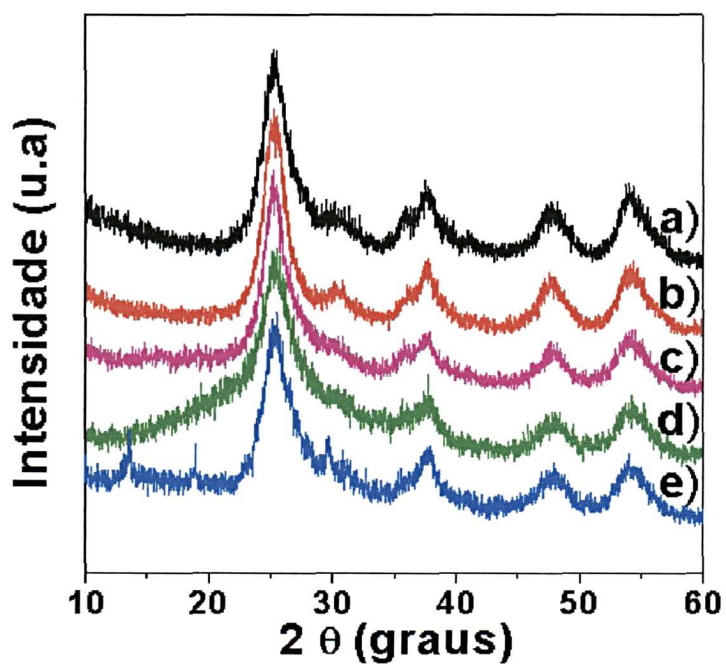


Figura 49: Difratoograma de raio-X das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$ e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$

As amostras TiO_2/Pani -2.A, e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.4-A apresentaram, além dos picos dos óxidos, quatro novos picos, indicando a formação de uma nova fase. De acordo com os dados termogravimétricos já discutidos e apresentados nas Figuras 38 e 40, estas amostras apresentam as maiores quantidades de polianilina entre todos os híbridos deste trabalho. Feng e colaboradores [109], em seu trabalho com polianilina e TiO_2 , também observaram a presença destes novos picos em amostras com alta quantidade de polianilina, e interpretaram como resultante de uma possível interação entre o óxido e o polímero. Segundo Gurunathan e colaboradores [105], que observaram efeito similar, estes novos picos são atribuídos ao *cross-linking* da polianilina.

A largura dos picos observada nos difratogramas de todos os híbridos indica que as partículas estão em escala nanométrica, com aproximadamente o mesmo tamanho encontrado nos respectivos óxidos puros. Os valores dos tamanhos de cristalito calculados pela Lei de Scherrer para todas as amostras estão listados na Tabela 13.

Tabela 13: Tamanho das partículas dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, obtidos pela equação de Scherrer.

Amostras	Tamanho da partículas (nm)
TiO_2	8,7
TiO_2/Pani .2	5,0
TiO_2/Pani .2-A	6,3
TiO_2/Pani .4	8,3
TiO_2/Pani .4-A	8,5
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$	6,3
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.2	7,6
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.2-A	7,2
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.4	6,0
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.4-A	6,1

Algumas amostras híbridas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), e os resultados estão ilustrados nas Figuras 50, 51, 52 e 53. Dentre as amostras contendo menor quantidade de polímero, somente a amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$ foi analisada, de acordo com a Figura 50. Nota-se que nesta amostra a polimerização ocorre na superfície das partículas esféricas do $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, resultando em nanocompósitos de $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ bem definidos, do tipo *core-shell*, (casca-carço, onde um caroço de óxido é envolvido por uma casca de polímero), muito parecido com as amostras híbridas TiO_2/Pani obtidas por Xia e colaboradores [110], utilizando irradiação por ultrassom para promover a formação de estruturas do tipo casca-carço. Materiais com estas características possuem uma alta área de contato entre o óxido e o polímero, o que resulta em propriedades únicas decorrentes desta interação maximizada. O fato de que o óxido foi obtido com partículas em escala nanométrica, aliado à forte interação da anilina com a sua superfície (conforme discutido na seção 4.2), favorece a formação destas estruturas, pois uma alta área superficial do óxido (o que ocorre em nanopartículas) favorece a ligação de uma maior quantidade de polianilina em sua superfície, levando a uma menor quantidade de polianilina livre no meio, o que acarreta em uma maior uniformidade na estrutura dos nanocompósitos. É importante notar na Figura 50 a alta homogeneidade observada na distribuição das nanopartículas casca-carço deste material.

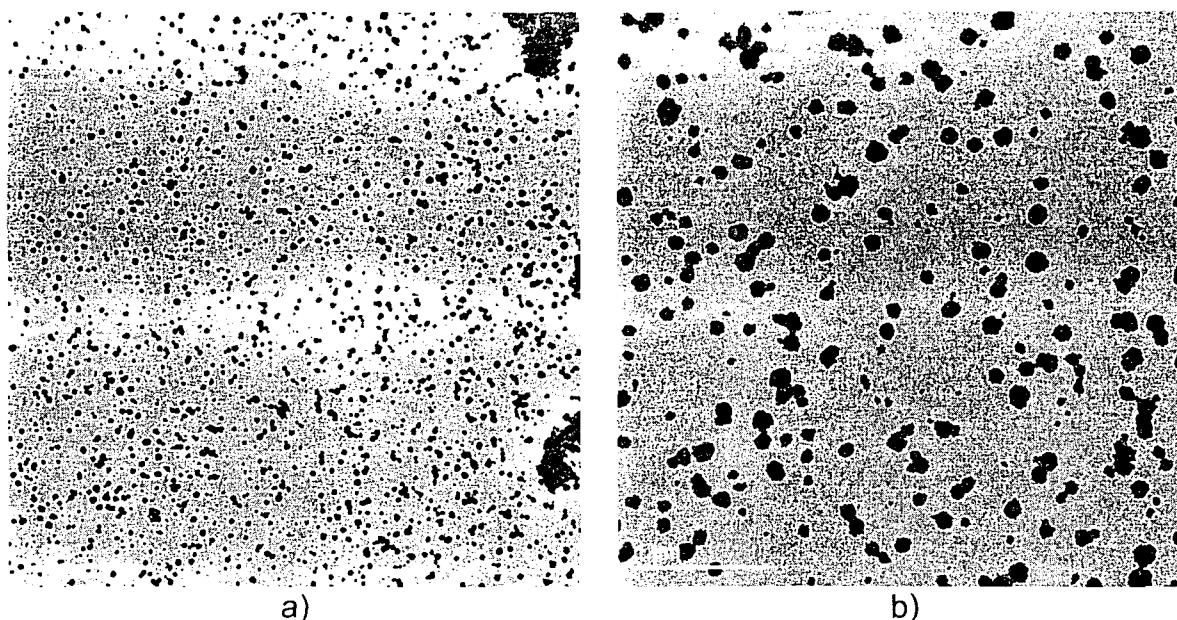


Figura 50: Micrografias TEM da amostra híbrida $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$.

Para as amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, e $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$, formadas com grande quantidade de polímero e cujas micrografias são apresentadas nas Figuras 51 e 52, observa-se um comportamento bastante distinto, com as nanopartículas do óxido embebidas em uma massa de polímero. Um efeito interessante observado nestas amostras é que o óxido apresenta-se com morfologia tubular, conforme pode ser observado na Figura 52-d. A origem deste efeito não é conhecida, e merece estudos posteriores mais aprofundados. Entretanto, cabe destacar aqui que já foi reportado recentemente que a presença de bases do tipo hidróxido de tetrametilamônio no ambiente reacional de formação do TiO_2 , resulta na formação do óxido com diferentes morfologias, tipo tubulares, triangulares ou em forma de bastão [142]. Efeito similar pode estar ocorrendo em nossas amostras, na presença da anilina.

Uma outra observação importante é que a amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$, formada pela adição da anilina pós-hidrólise, aparentemente apresenta-se mais homogênea que a similar $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$ (Figuras 51 e 52).

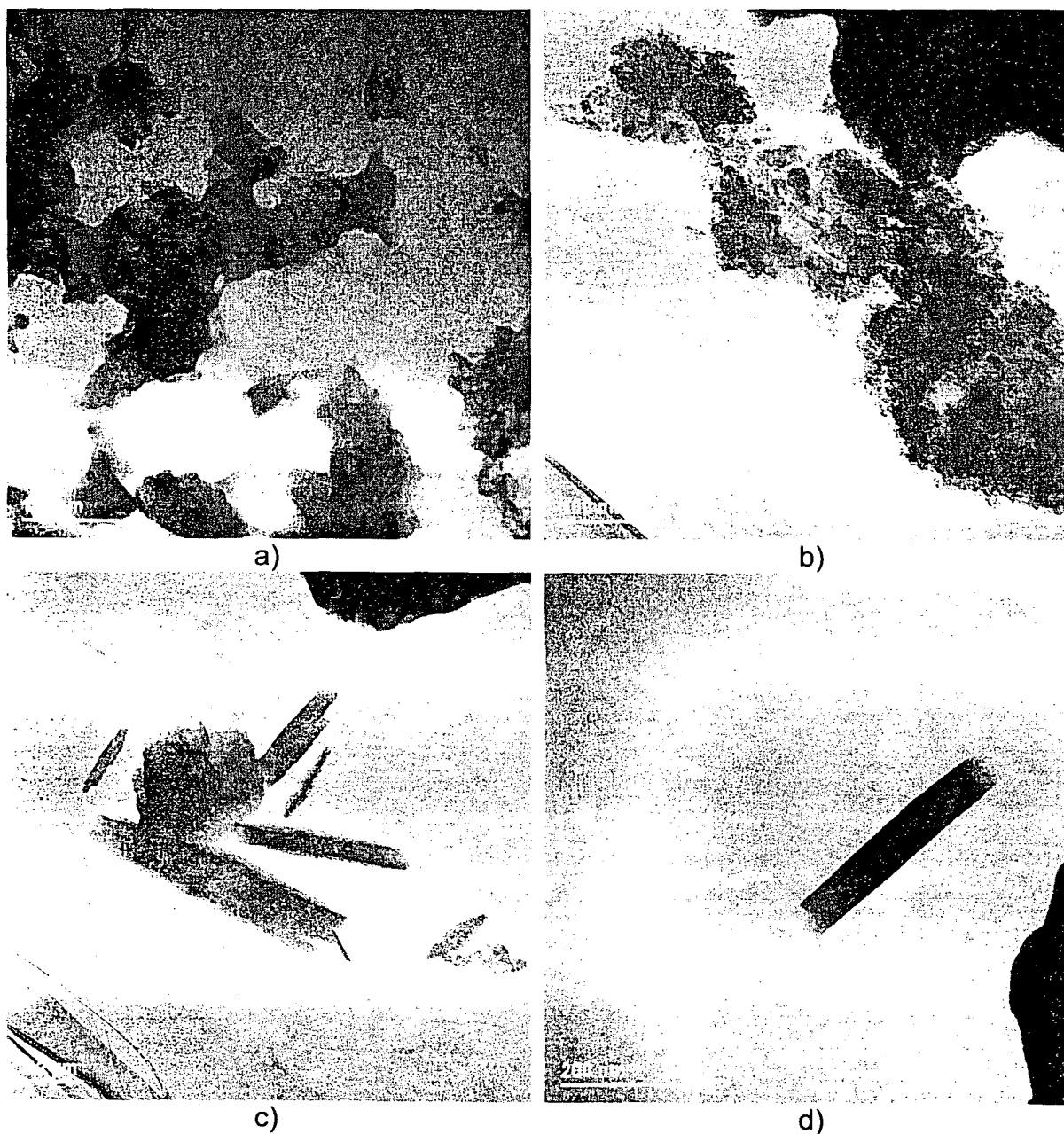


Figura 51: Micrografias TEM da amostra híbrida $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$ pertencente ao grupo III.

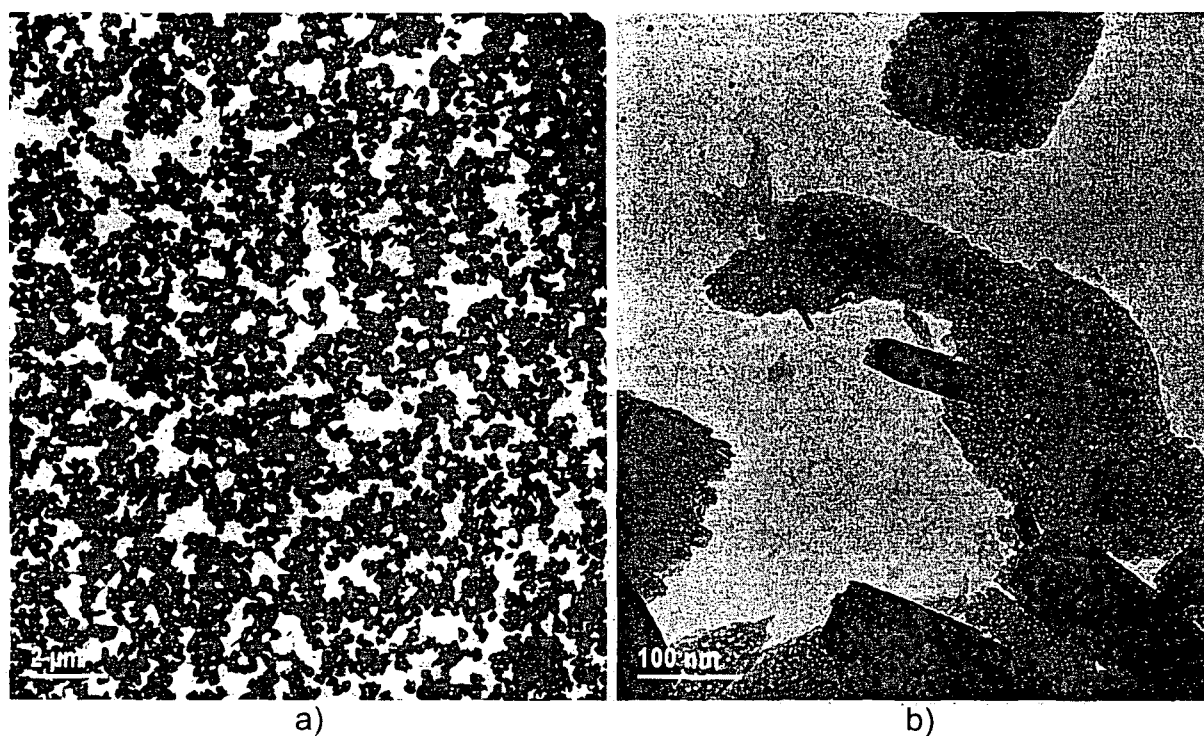


Figura 52: Micrografias TEM da amostra híbrida $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$ pertencente ao grupo IV.

Para os híbridos TiO_2/Pani , somente a amostra $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$ foi analisada, cujo resultado encontra-se na Figura 53. Nota-se uma morfologia com aglomerados de polímero, com algumas partículas esféricas no seu interior. Infelizmente não foi possível analisarmos a amostra TiO_2/Pani com menor quantidade de polímero para verificarmos a ocorrência (ou não) de estruturas tipo casca-carão.

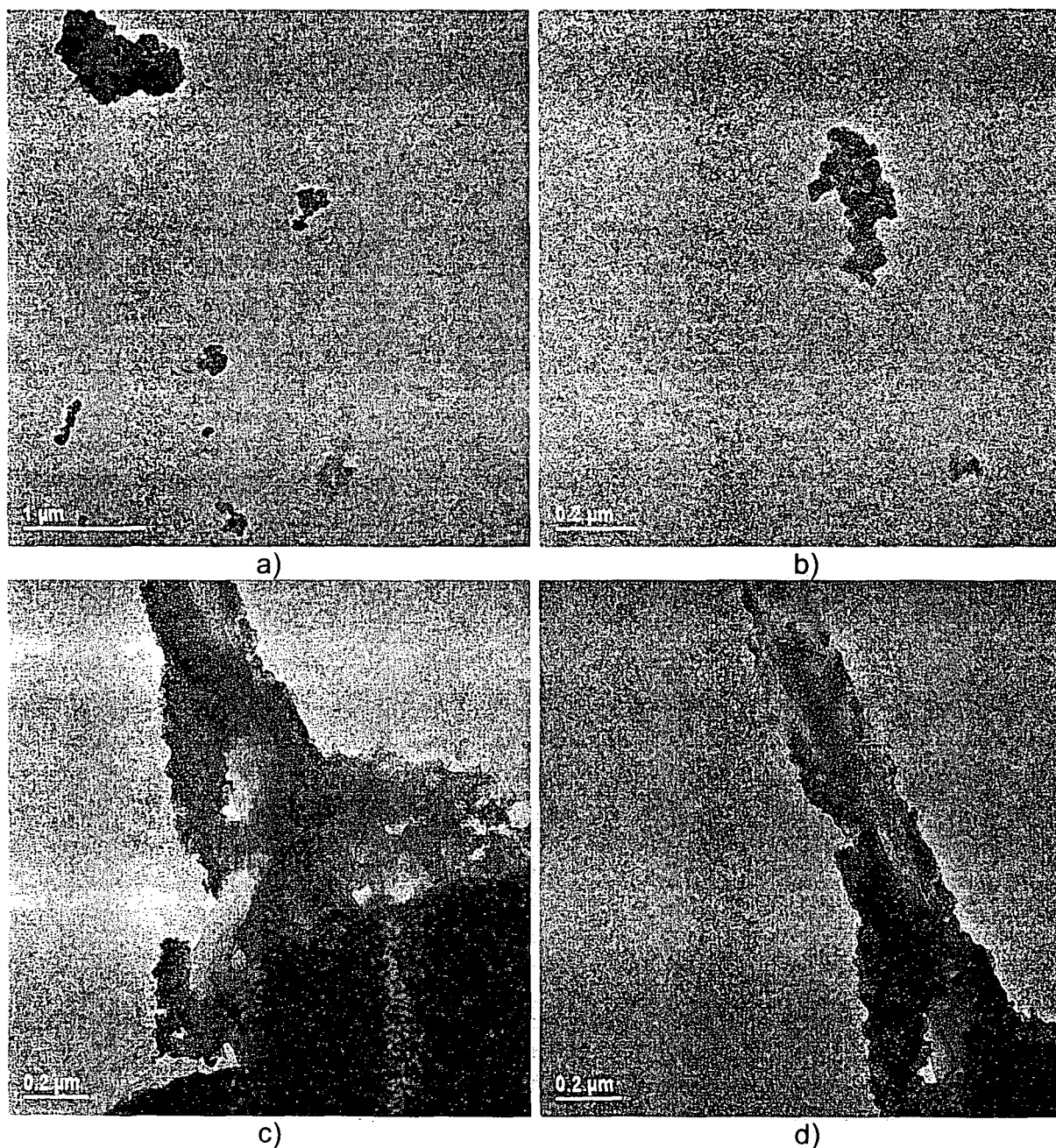


Figura 53: Micrografias TEM da amostra híbrida $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$ pertencente ao grupo I.

Pode-se concluir com estas imagens que, se o comportamento das outras amostras não analisadas seguir a mesma tendência, em amostras contendo menores quantidades de polímero observa-se o efeito da formação de estruturas do tipo casca-caroço. Desta

maneira pode-se supor que neste tipo de estrutura as cadeias do polímero apresentam uma organização ao redor da superfície das partículas do óxido, que pode promover uma expansão das cadeias do polímero e uma maior interação entre as cadeias, gerando sistemas estruturados com conformação estendida, característico da estrutura de *doping* secundário da polianilina. Esta conformação explicaria os resultados observados nos espectros Raman e UV-Vis, já discutido nesta seção. Por outro lado, nas amostras que possuem maior quantidade de polímero, este se apresenta como grandes aglomerados, podendo ser associado a estruturas do tipo compactas, típicas de polianilina que não apresenta dopagem secundária, o que explicaria o deslocamento das bandas de transição π -pôlaron nos espectros UV-Vis para menores comprimentos de onda. Um esquema representativo destas duas situações encontra-se ilustrado na Figura 54.

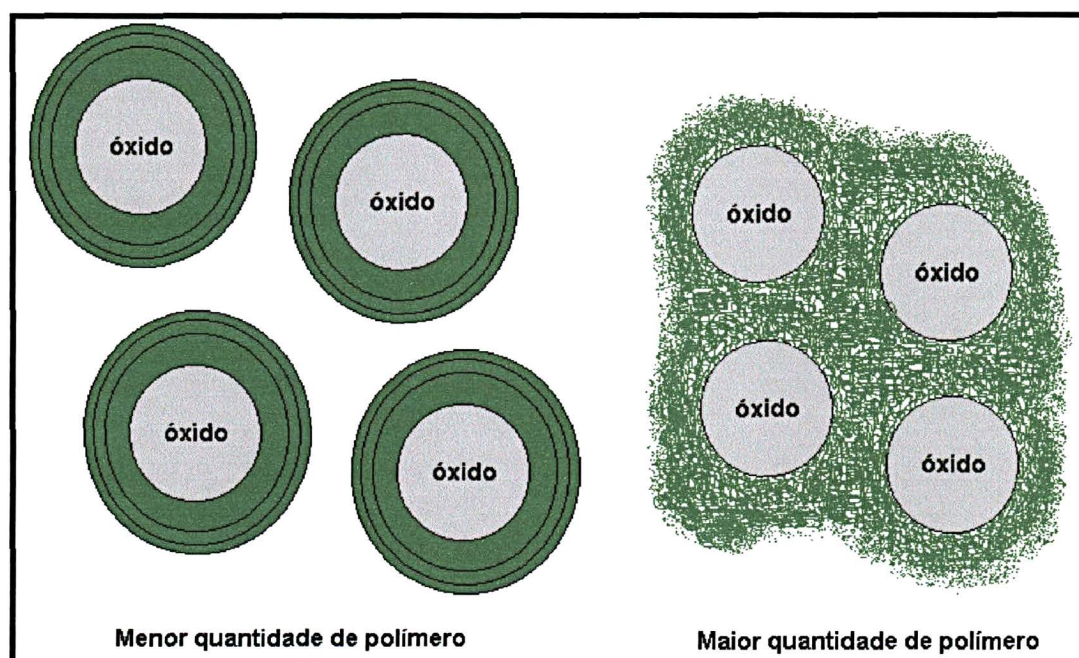


Figura 54: Esquema representativo da disposição da polianilina nos diferentes híbridos obtidos.

Todas as amostras híbridas foram caracterizadas por voltametria cíclica, visando observar a eletroatividade do polímero nestes materiais. Estas medidas são importantes, pois a grande variação de cor e de condutividade na polianilina em função do seu estado de oxidação e protonação corresponde a uma das propriedades mais interessantes em aplicações tecnológicas.

As amostras foram testadas em diferentes eletrólitos, como: HCl 0,1 mol.L⁻¹/NaCl 0,3 mol.L⁻¹; HCl 1 mol.L⁻¹/NaCl 1 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹/Na₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. O sistema HCl/NaCl em pH=0 foi o que apresentou os melhores resultados, sendo portanto o escolhido para a realização de todas as medidas.

Nas Figuras 55 e 56 apresenta-se os voltamogramas dos híbridos TiO₂/Pani e (Ti,Sn)O₂/Pani, respectivamente. Em todos os voltamogramas pode-se observar a presença dos dois pares redox característicos da polianilina. O pico na extremidade catódica corresponde à oxidação da forma leucoesmeraldina à forma sal esmeraldina, sendo que no momento exato da medida pode observar-se a mudança de coloração de amarelo para verde. O pico na extremidade anódica corresponde à oxidação da forma sal esmeraldina para a forma pernigranilina, que também pode ser observado com a concomitante mudança de coloração de verde para violeta.

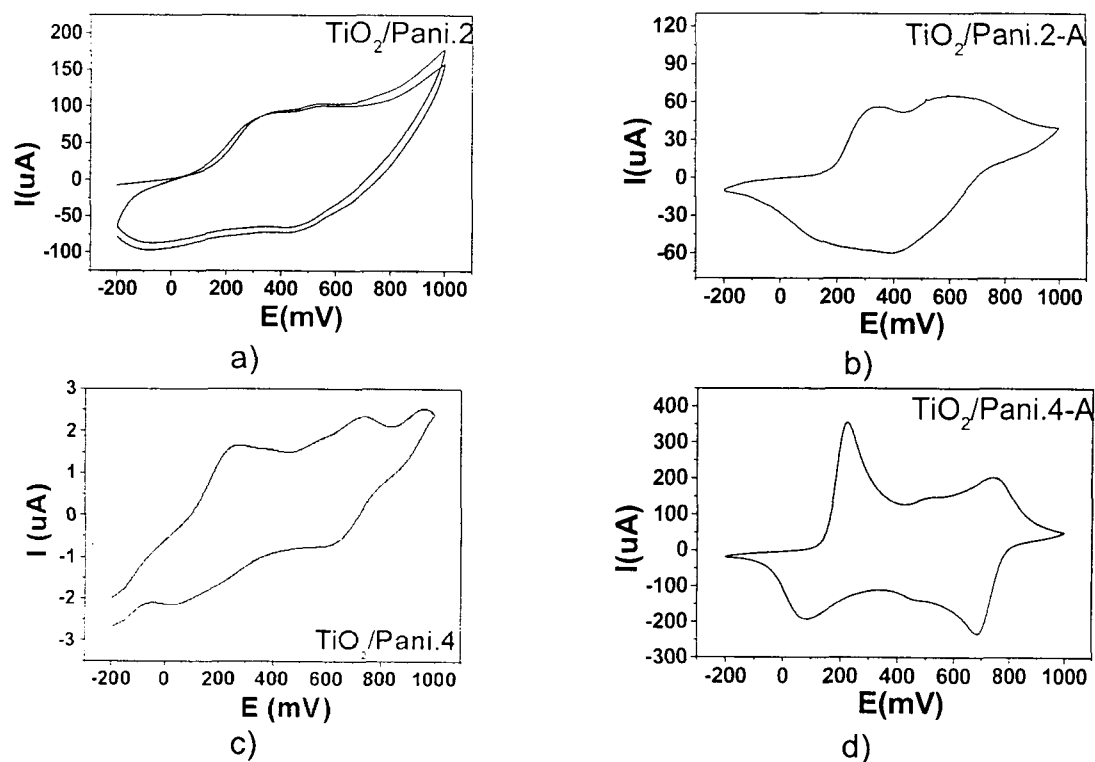


Figura 55: Voltamograma das amostras híbridas TiO_2/Pani .

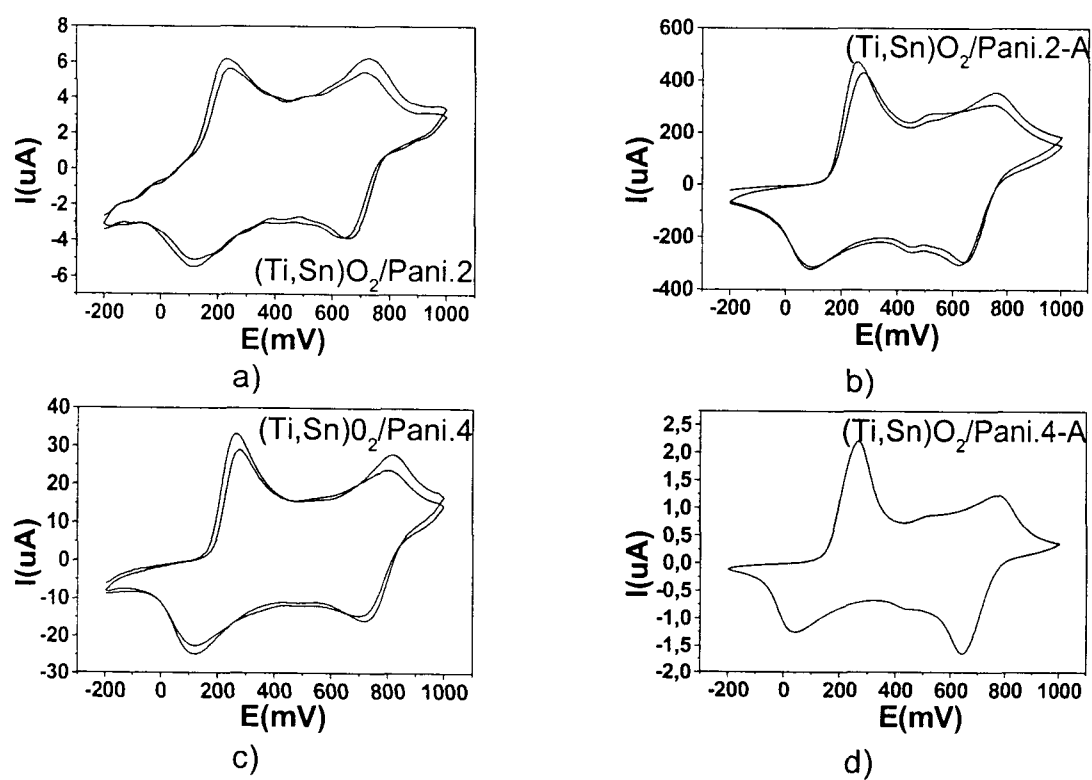


Figura 56: Voltamograma das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$.

Os resultados de voltametria cíclica nos permitem as seguintes observações: i) todas as amostras apresentam eletroatividade e eletrocromismo, independentemente do óxido, da quantidade de polímero ou da rota sintética empregada; ii) de uma maneira geral, os voltamogramas dos híbridos (Ti,Sn)O₂/Pani (fig. 56) apresentam os dois pares redox bastante mais definidos que os híbridos TiO₂/Pani. Isto pode estar relacionado ao fato de que o (Ti,Sn)O₂ é mais condutor que o TiO₂; iii) um terceiro pico intermediário foi também observado nas amostras contendo maior quantidade de polímero, e não aparece nos voltamogramas das amostras contendo menor quantidade de polímero. Segundo dados da literatura, este terceiro pico observado em voltamogramas da polianilina é devido à degradação do polímero e/ou à formação de reticulações (*cross-linking*), de acordo com o esquema representado na Figura 57 [92,103-106]. A presença do pico intermediário nos voltamogramas das amostras contendo maior quantidade de polímero é mais uma evidência de que nestas amostras a polianilina foi formada com conformação compacta, com defeitos estruturais (tipo *cross-linking*). Por outro lado, a ausência deste pico intermediário nas amostras com baixa quantidade de polímero é mais uma evidência da conformação estendida nas cadeias da polianilina nestas amostras, conforme discutido anteriormente [101,102,137].

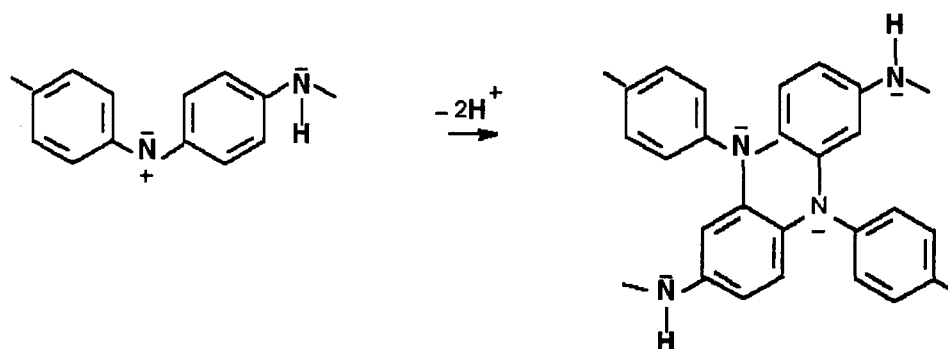


Figura 57: Esquema de representação das reações de *cross-linking* entre as cadeias da polianilina.

Um ponto importante a ser mencionado diz respeito à preparação das amostras, na forma de filmes para as medidas de voltametria, pois em nosso trabalho não foi feito o controle de espessura e morfologia do filme, (apesar de os filmes terem sido preparados a partir de exatamente a mesma sistemática para todas as amostras), podendo gerar algumas alterações nos voltamogramas. Com as etapas de ciclagens ocorre o processo de difusão de massa do eletrólito para a amostra, bem como da amostra para o eletrólito, promovendo uma ruptura do filme, pois a adesão do mesmo no substrato é muito baixa. Entretanto, é importante frisar que a obtenção de filmes resistentes não fazia parte dos objetivos deste trabalho, cujo interesse neste tipo de medida estava centrada inicialmente em estudar-se o comportamento eletroquímico dos polímeros. A obtenção de filmes de qualidade, visando futuras aplicações, necessita de sistemática elaborada e persistente, e faz parte dos trabalhos futuros que serão resultantes desta dissertação.

Nas Figuras 58 e 59 tem-se as medidas de condutividade versus a densidade de corrente para as amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ respectivamente. Os valores médios da condutividade de cada amostra estão descritos na Tabela 14.

As amostras TiO_2/Pani não apresentam estabilidade com o aumento da densidade de corrente, conforme ilustrado na Figura 58. Os filmes destas amostras preparados para a realização das medidas elétricas apresentaram baixa aderência ao substrato e começaram a rachar com o aumento da densidade de corrente, inviabilizando a continuação das medidas. Os filmes mais estáveis são aqueles cujos híbridos possuem maior quantidade de polímero. Nota-se, pela Tabela 14, que a condutividade aumenta com a quantidade de polímero. Entretanto, devido à fragilidade dos filmes destas

amostras, os dados não puderam ser repetidos, e a reprodutibilidade das medidas não foi considerada adequada.

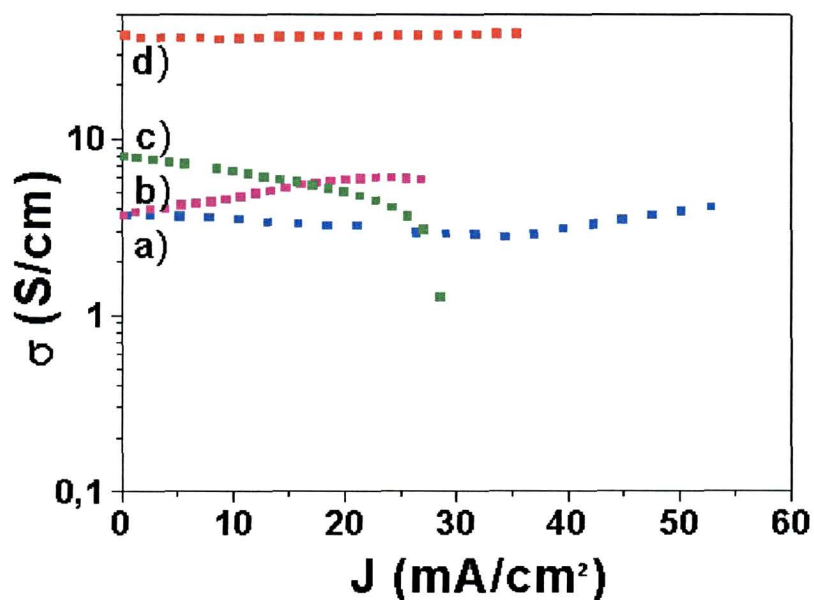


Figura 58: Medidas de condutividade das amostras híbridas TiO_2 . a) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2}$, b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.4-A}$

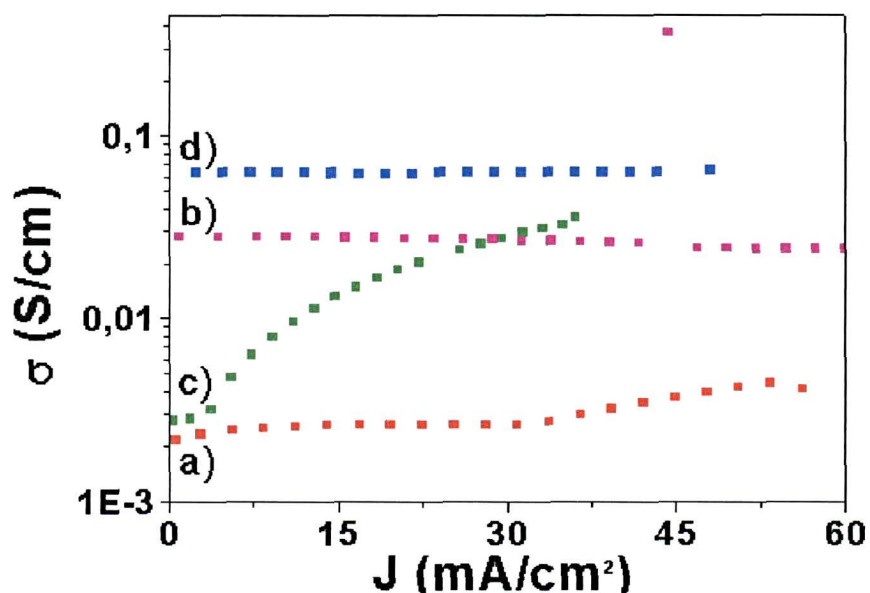


Figura 59: Medidas de condutividade das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2}$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.2-A}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.4-A}$

Esta situação é bastante diferenciada nas amostras (Ti,Sn)O₂/Pani. Neste caso, somente a amostra com menor quantidade de polímero ((Ti,Sn)O₂/Pani.4) apresentou baixa estabilidade dos filmes. De fato, a curva de condutividade versus densidade de corrente desta amostra (Fig. 59-c) apresenta um comportamento atípico e não reproduzível com um aumento da condutividade em função do aumento da densidade de corrente. As outras amostras, entretanto mostraram-se bastante estáveis e as curvas apresentadas na Fig. 59 são reproduzíveis. Pode-se observar claramente que a condutividade depende da quantidade de polianilina presente no material. Outra observação importante é que o aumento na condutividade com a quantidade de polianilina não é linear, o que indica que a estrutura da polianilina formada em cada amostra e o tipo de interação entre o polímero e o óxido têm um papel importante na condutividade dos materiais.

Tabela 14: Valores de condutividade média para cada amostra híbrida TiO₂/Pani e (Ti,Sn)O₂/Pani.

Amostra	Condutividade (S/cm)	% Pani
TiO ₂ /Pani.2	$3,32 \times 10^{-4}$	17,97
TiO ₂ /Pani.2-A	$4,99 \times 10^{-4}$	39,45
TiO ₂ /Pani.4	$5,57 \times 10^{-4}$	16,97
TiO ₂ /Pani.4-A	$3,72 \times 10^{-2}$	29,86
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2	$3,01 \times 10^{-4}$	12,50
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.2-A	$3,55 \times 10^{-3}$	29,50
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4	$1,68 \times 10^{-4}$	11,70
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.4-A	$6,31 \times 10^{-2}$	42,10

Os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização apresentados nesta seção permitem algumas considerações a respeito dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional:

- i) a polianilina é formada, em todas as amostras, em sua forma condutora, sal esmeraldina;
- ii) exceto pela quantidade de polímero obtida no material final, não há diferença significativa nos híbridos obtidos a partir dos dois procedimentos sintéticos adotados (adição da anilina pré ou pós hidrólise);
- iii) nas amostras formadas a partir da adição inicial de menor quantidade de anilina, a polianilina apresenta conformação estendida característica de dopagem secundária;
- iv) em amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ com menor quantidade de polímero, o material é formado com estrutura tipo casca-caroço;
- v) a presença da anilina/polianilina no meio reacional, em grande quantidade, modifica a morfologia do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$;
- vi) De uma maneira geral os híbridos $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ são mais estáveis que os correspondentes TiO_2/Pani , apresentam maiores condutividades e resposta eletroquímica. Apesar de poucas evidências experimentais, acredita-se que estes efeitos estão relacionados com uma interação óxido/polímero mais efetiva, além das características elétricas peculiares do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$.

Nosso modelo de formação destes materiais é o seguinte: o monômero (anilina) adsorve-se na superfície das partículas dos óxidos (diretamente quando a anilina é

adicionada nos óxidos já prontos – Grupos II e IV -, ou assim que são formados, quando adicionada na etapa de pré-hidrólise – Grupos I e III), e a polimerização inicia-se na superfície destas partículas quando o agente oxidante é adicionado ao meio. Nas amostras onde a quantidade inicial de anilina é baixa, pode-se supor que todas as moléculas de anilina adicionadas ao meio foram adsorvidas, uma vez que existe muito mais superfície disponível que as moléculas de anilina para serem adsorvidas. Desta forma, toda anilina foi polimerizada como uma “casca” ao redor das nanopartículas dos óxidos, resultando em estruturas *core-shell* como observadas por TEM (fig 50). Por outro lado, quando a quantidade inicial de anilina é alta, a polimerização envolve não só as moléculas adsorvidas como também o excesso de moléculas não-adsorvidas presentes no meio, resultando em materiais formados por nanopartículas de óxido embebidas em uma grande massa de polímero, como observado nas Figuras 51, 52 e 53. No caso do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, este último processo envolve, ainda, uma mudança de morfologia do óxido. Uma representação esquemática deste modelo encontra-se ilustrado na Figura 60.

Passaremos, agora, a discutir a formação de híbridos por via química e eletroquímica, a partir dos óxidos TiO_2 /anilina e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ /anilina isolados do meio reacional.

4.4) Síntese eletroquímica dos híbridos TiO_2 /Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ /Pani

Conforme mencionado na introdução, a polianilina pode ser sintetizada por via química ou eletroquímica. Nesta seção discutiremos a utilização das amostras óxido/anilina como precursoras para a síntese eletroquímica da polianilina. Para tal

foram realizadas medidas de voltametria cíclica em filme das amostras TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$, para observar a ocorrência de formação dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, via síntese eletroquímica. Para estes estudos foram utilizadas as amostras com menor quantidade inicial de anilina (valor nominal de 18%).

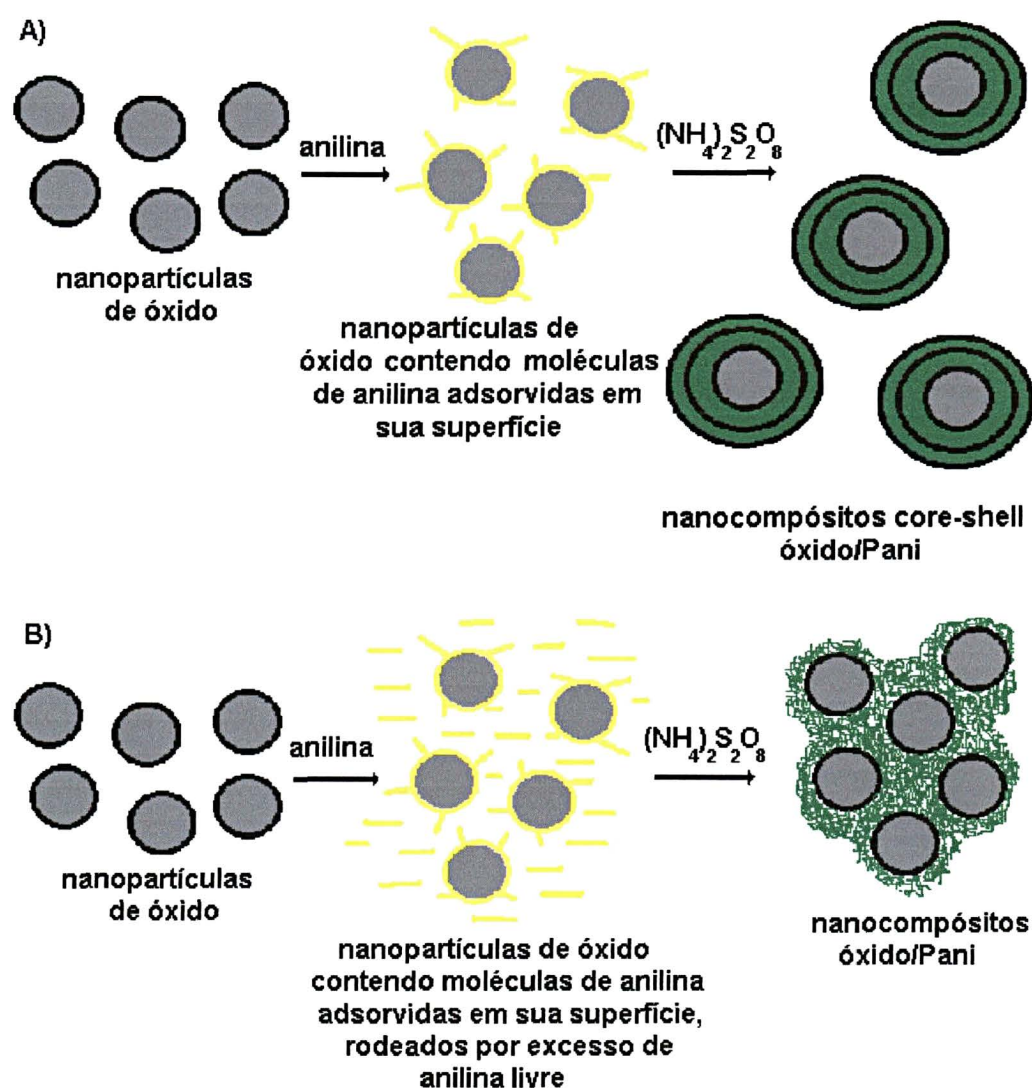


Figura 60: Esquema de formação dos híbridos óxido/Pani. (A) baixa adição inicial de anilina; (B) alta adição inicial de anilina.

Na Figura 61 (a-d), encontra-se o conjunto de voltamogramas da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$, (grupo I) as seis primeiras ciclagens encontram-se seqüencialmente nas Figuras 61-a,b e c. A Fig. 61-d apresenta o 7° e 10° ciclos. Nota-se claramente que o voltamograma sofre pouca variação após o 7° ciclo, indicando a não formação da polianilina.

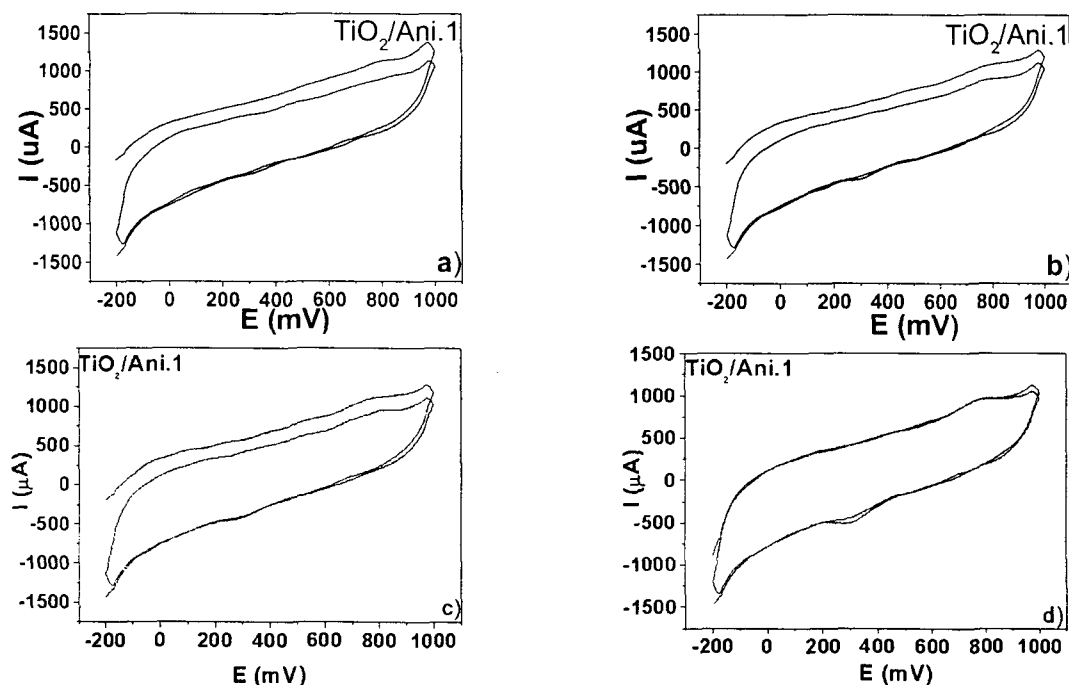


Figura 61: Voltametria cíclica da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$. a) dois primeiros ciclos, b) terceira e quarta ciclagem, c) quinta e sexta ciclagem, d) 7° e 10° ciclagem.

No caso da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$ (grupo II), o comportamento observado é oposto, conforme ilustrado na Figura 62. Observa-se no primeiro ciclo (Fig.62-a) um voltamograma típico do TiO_2 , sendo que a partir do segundo ciclo começam a surgir os picos característicos da polianilina, que têm sua intensidade crescente com o aumento do número de ciclagens (Fig. 62 a-f). Neste processo é possível observar a variação cromática do filme, característica da transição entre as diferentes estruturas da polianilina.

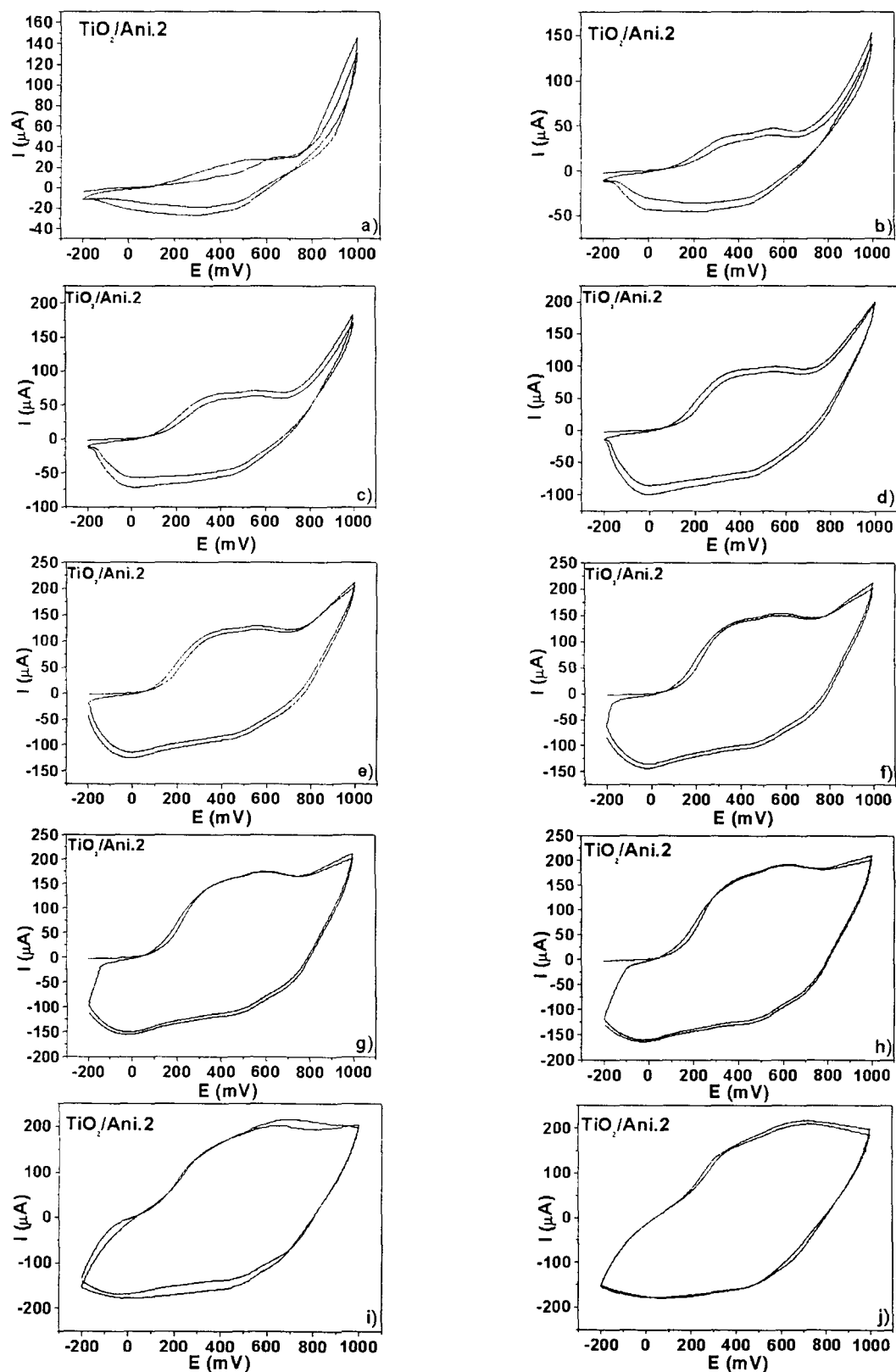
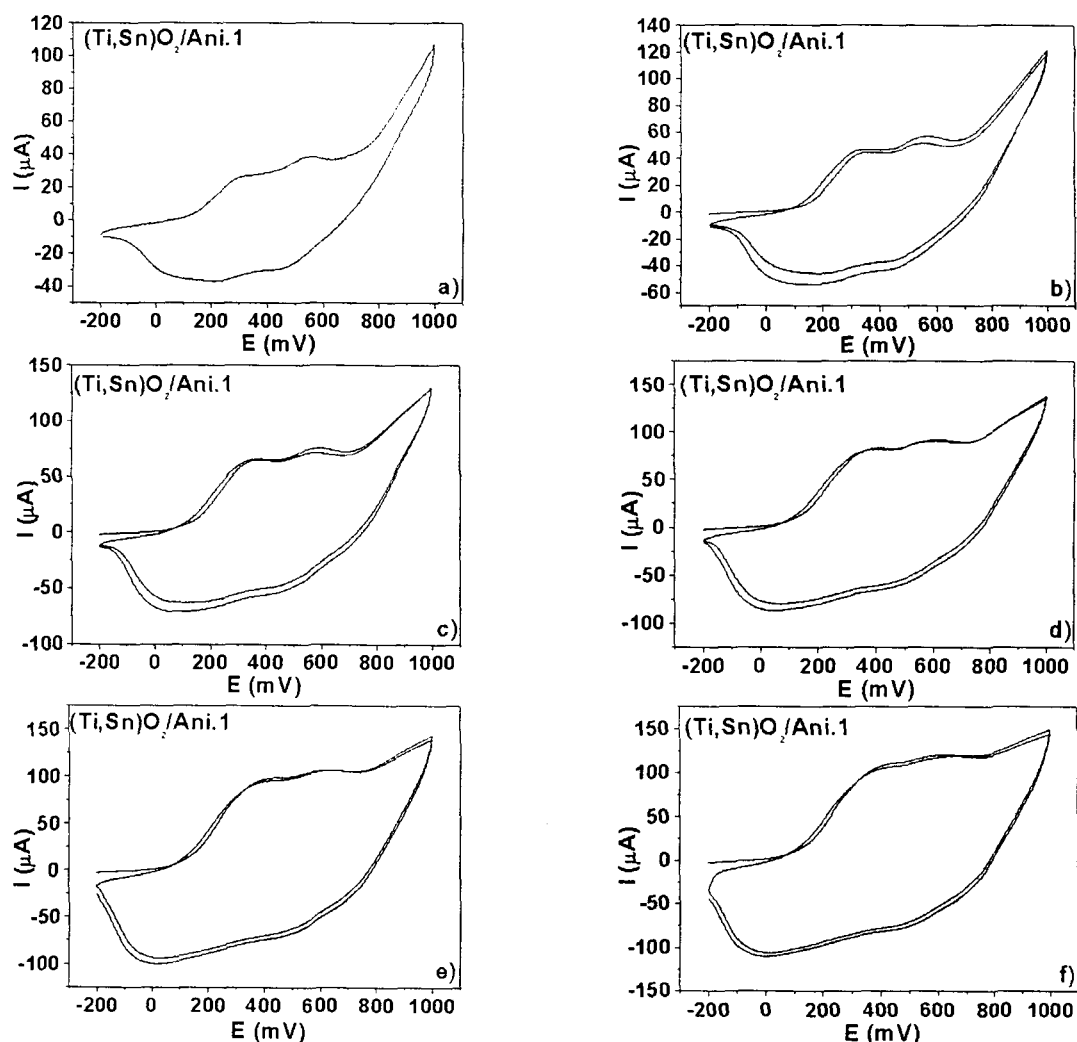


Figura 62: Amostra $\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$ submetida a vinte ciclagens promovendo a polimerização eletroquímica. Cada voltamograma, de a até j, representa dois ciclos.

Os pares redox característicos da polianilina começam a diminuir de intensidade e de definição após 12° ciclo (fig 62-f), indicando a degradação do polímero.

Tratamento similar foi realizado nas amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$. Na Figura 63 (a-n), apresenta-se a seqüência de voltamogramas da amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$ (grupo III). Observa-se desde a primeira ciclagem o aparecimento dos picos característicos da polianilina, (fig 63-a), que vão se intensificando até ao 10° ciclo (fig.63-f), e começam a diminuir e perder definição após o 12° ciclo (fig.63-g).



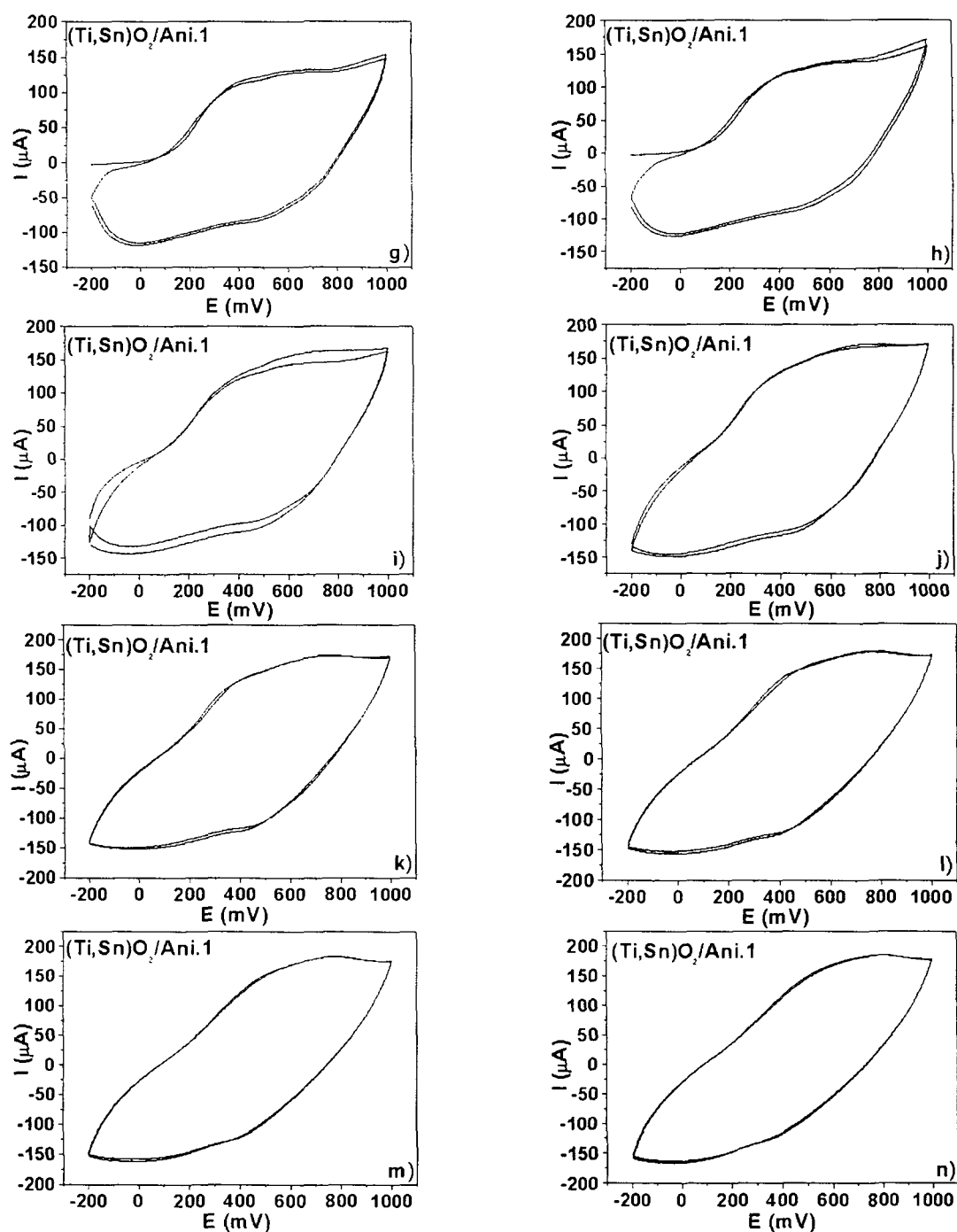
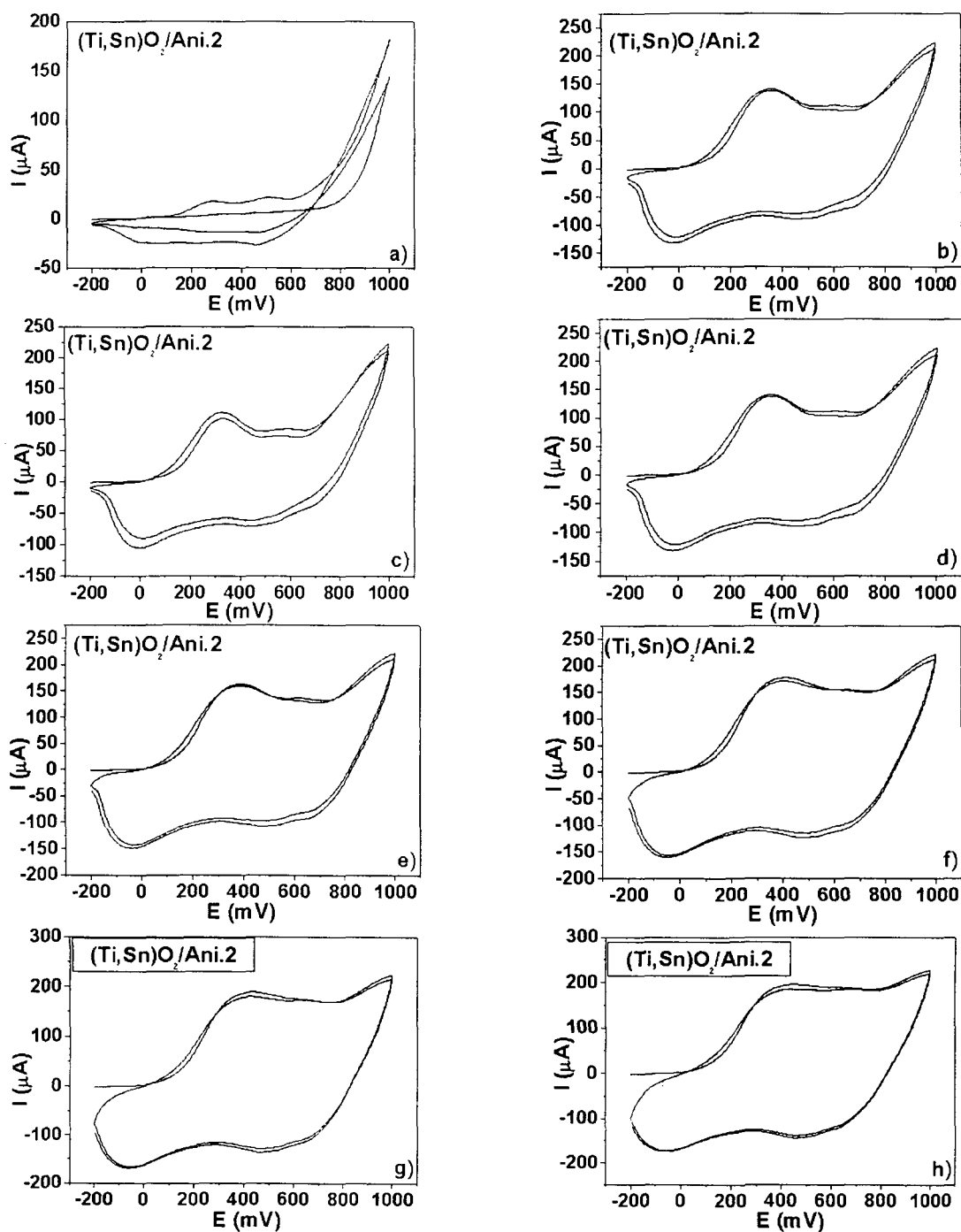


Figura 63: Amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$ submetida a ciclagens promovendo a polimerização eletroquímica. De a) até h) cada voltamograma possui dois ciclos; de i) até n) cada voltamograma possui dez ciclos, totalizando 74 ciclos.

No caso da amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$ (grupo IV), Figura 64, observa-se a formação da polianilina a partir da 2ª ciclagem, com os picos crescendo até o 8º ciclo (fig.64-d). Neste caso, a degradação do polímero só foi observada a partir da 9ª ciclagem (fig.64-e).



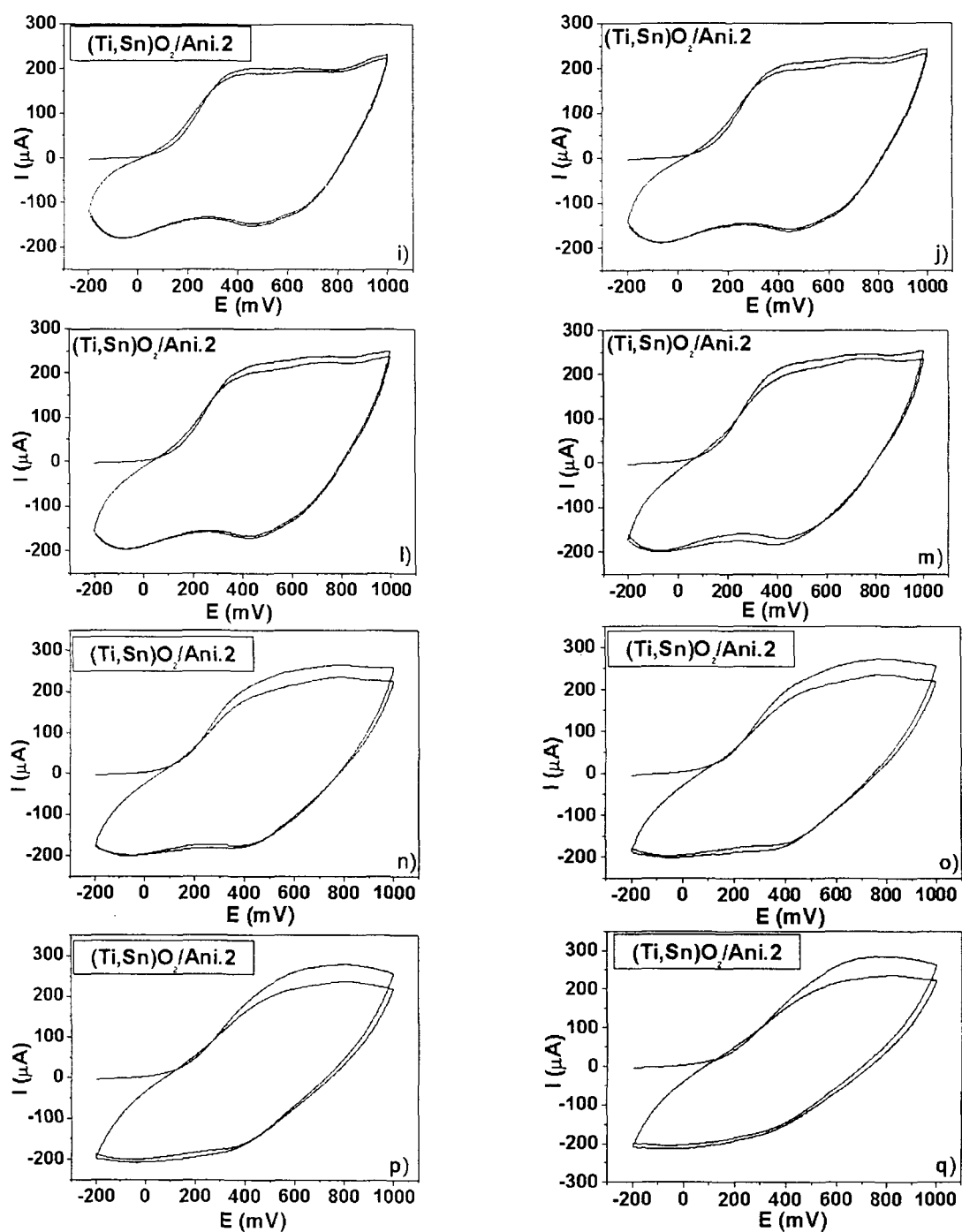


Figura 64: Amostra $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$ submetida a ciclagens promovendo a polimerização eletroquímica. De a) até i), cada voltamograma possui duas ciclagens; de m até q, cada voltamograma possui dez ciclagens, totalizando 74 ciclos.

Os resultados obtidos a partir das sínteses eletroquímicas são bastante coerentes entre si e concordantes com alguns resultados já apresentados e discutidos neste sistema. De uma maneira geral, observa-se que a síntese eletroquímica utilizando o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é mais favorecida que utilizando o TiO_2 . Sabe-se que devido à maior afinidade do óxido misto pela anilina, e quantidade de monômero adsorvida na superfície deste é superior, o que facilitaria a polimerização eletroquímica. Além disso, o fato do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ apresentar condutividade superior à do TiO_2 também facilita este processo.

Uma observação importante é que a polimerização eletroquímica é muito mais efetiva para amostras obtidas com adição de anilina pós-hidrólise ($\text{TiO}_2/\text{Ani.2}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.2}$). De fato, no caso das amostras com adição pré-hidrólise, o $\text{TiO}_2/\text{Ani.1}$ não levou à polimerização, e o $(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani.1}$ apresentou picos de polianilina bastante discretos. Este efeito provavelmente se deve à maior “disponibilidade” da anilina nas amostras pós-hidrólise, e pode sugerir que esta pode ficar ocluída em poros resultantes do processo de formação dos óxidos no processo pré-hidrólise, tornando-se menos acessíveis à polimerização eletroquímica.

A degradação da polianilina após sucessivas varreduras de potencial (observada em todas as amostras obtidas) é bastante conhecida na literatura. Segundo Maia e colaboradores [137], depois de um grande número de ciclagens os picos redox tornam-se menos definidos e tendem a sobrepor-se, o que é um indicativo da degradação ou *cross-linking* do polímero. A possível degradação das amostras ocorre devido ao meio ser aquoso. Kobayashi e colaboradores [143] propõem um mecanismo de degradação que ocorre mudança na forma da polianilina imina, com hidrólise subsequente para a estrutura de forma quinona-hidroquinona. Este processo forma produtos solúveis em meio aquoso [98], de acordo com a Figura 65.

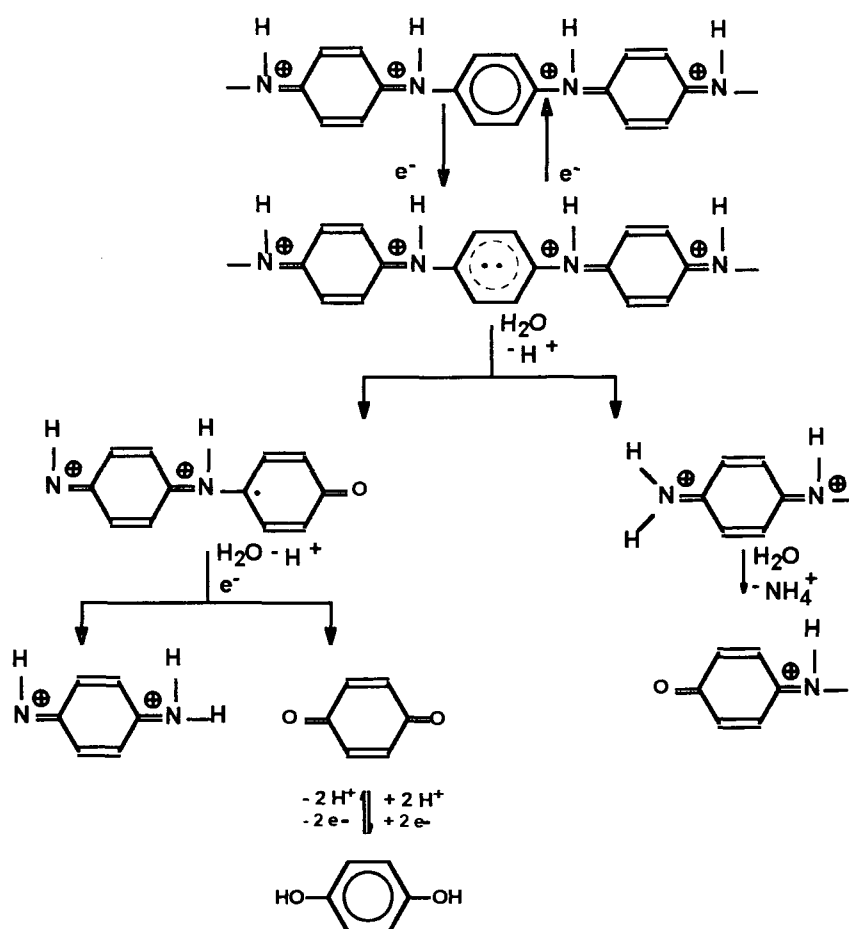


Figura 65: Mecanismo de degradação para a polianilina proposta por Kobayashi e colaboradores [143].

Portanto os híbridos TiO_2/Ani e $(Ti,Sn)O_2/Ani$ podem ser utilizados como precursores para a síntese eletroquímica da PANI, resultando em híbridos óxido/polianilina. A facilidade de obtenção de filmes de boa qualidade a partir destes precursores abre excelentes perspectivas para estes materiais.

4.5) Síntese por via química dos híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ a partir do $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ isolados do meio reacional

De acordo com a tabela 1, todas as amostras híbridas formadas pelo TiO_2 por polimerização a partir dos óxidos isolados, independente da etapa de adição ou da quantidade inicial de anilina, apresentaram coloração violeta. No caso do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, os híbridos formados a partir da menor quantidade inicial de anilina tiveram a cor verde característica do SE, enquanto os outros também foram formados com a cor violeta.

Nas Figuras 66 e 67 apresenta-se os espectros de FTIR destes híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, respectivamente, na região de $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar na Fig. 66 que as amostras TiO_2/Pani deste grupo apresentam espectros muito similares entre si, com uma diferença, que é a presença de uma banda em 1400 cm^{-1} , nas amostras contendo menor quantidade inicial de anilina. Estes espectros não correspondem ao espectro característico da polianilina na forma de SE e nem tampouco a qualquer forma conhecida da PANI. Os espectros das amostras TiO_2/Pani violetas, presentes na Fig.66, são muito similares aos espectros das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ que também foram obtidos com esta coloração presentes na Fig.67. As amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}.1$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}.3$, entretanto, que foram obtidas na cor verde, possuem o espectro característico do SE.

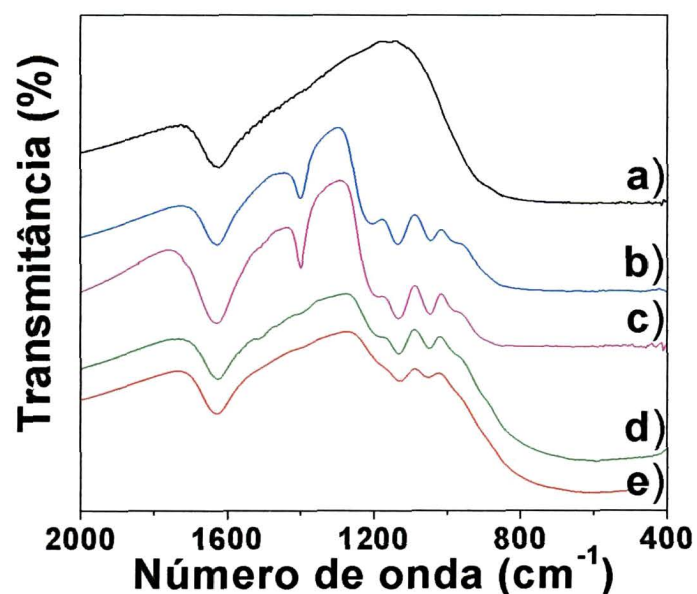


Figura 66: Espectros Infravermelho das amostras híbridas TiO_2 , obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO_2/Pani e $\text{TiO}_2/\text{Pani-A}$. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$

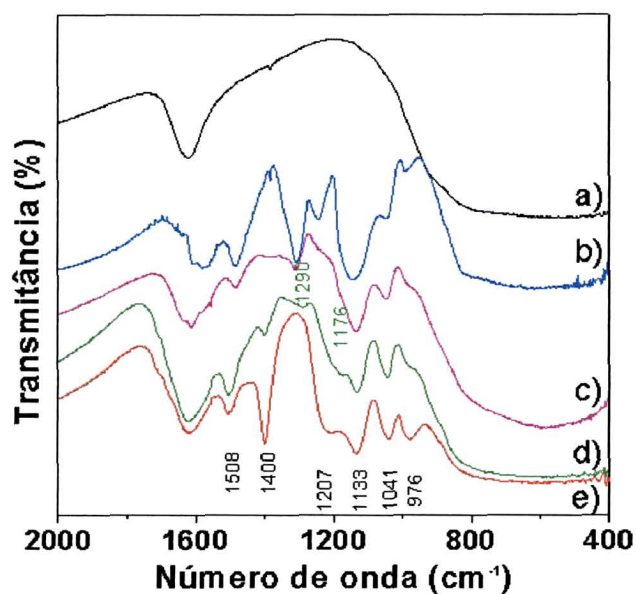


Figura 67: Espectros Infravermelho das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, obtidas após a etapa de secagem das amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ e $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani-A}$. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$.

Algumas destas amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, e os espectros estão presentes nas Figuras 68 e 69. Na Figura 68 podemos observar que os espectros das amostras $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$ e $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$ são diferentes entre si, não sendo espectros característicos de qualquer forma da Pani.

Na Figura 69 apresenta-se os espectros Raman das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ verdes, onde observa-se todas as bandas características da forma SE, com as mesmas atribuições já discutidas na Tabela 11. Os espectros das amostras $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$, $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$ e $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$ não foram obtidos pelo fato das amostras apresentarem alta fluorescência.

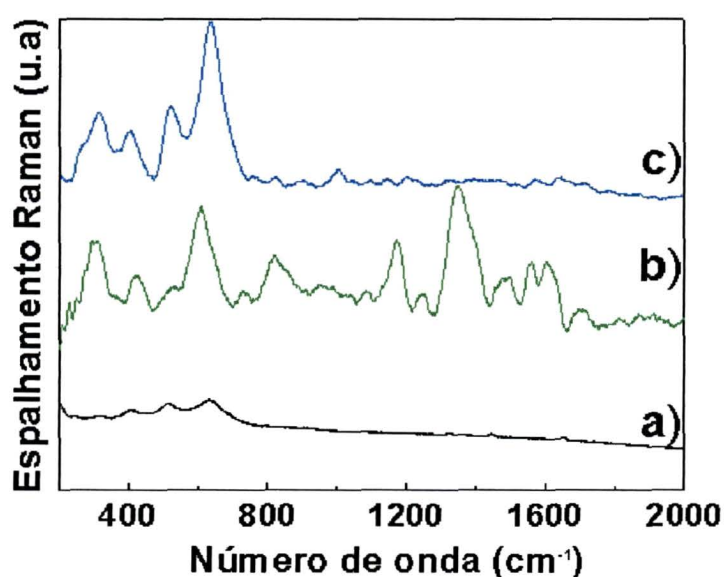


Figura 68: Espectros Raman das amostras híbridas TiO_2/Pani , após a etapa de secagem das amostras $\text{TiO}_2/\text{Anilina}$. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$.

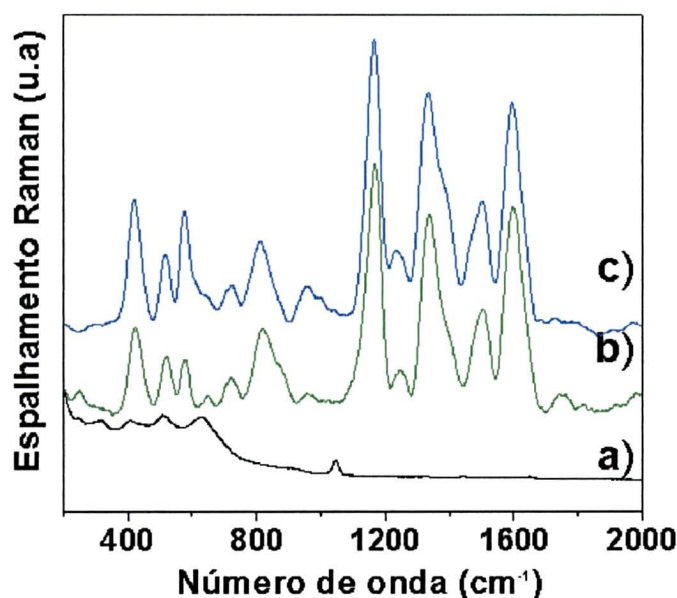


Figura 69: Espectros Raman das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, após a etapa de secagem das amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Anilina}$. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$.

Na Figura 70, encontram-se os difratogramas de raios-X deste conjunto de amostras TiO_2/Pani e na Figura 71 os respectivos difratogramas das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ deste conjunto. Pode-se observar que, de maneira análoga às amostras híbridas obtidas diretamente no meio reacional, a polimerização não altera a estrutura cristalina do óxido obtido. A amostra $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, apresenta, além dos picos dos óxidos, quatro novos picos, indicando a formação de uma nova fase, de maneira análoga ao observado para as amostras com maior quantidade de polímero obtidas pela polimerização diretamente no meio reacional (seção 4.3).

Um efeito interessante observado nos difratogramas da Fig.71 é o desaparecimento dos picos finos e intensos observados nos difratogramas das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$ (fig.31, seção 4.2) após a polimerização. Este fato confirma

definitivamente a afirmação anterior de que tais picos ocorrem devido a um tipo de auto-organização acarretada no sistema devido à adsorção da anilina na superfície das nanopartículas. O tamanho médio dos cristalitos destas amostras estão registrados na Tabela 15.

Tabela 15: Dados obtidos dos tamanhos dos cristalitos da amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$.

Amostras	Tamanho dos cristalitos (nm)
$\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$	10,3
$\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$	10,6
$\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$	9,5
$\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$	9,1
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$	7,5
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$	9,8
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$	5,2
$(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$	6,8

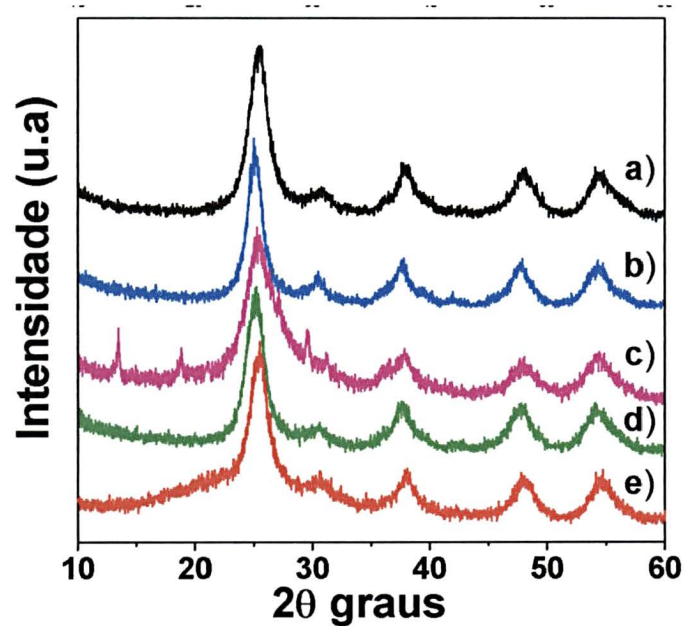


Figura 70: Difrátogramas de raio-X das amostras híbridas TiO_2 obtidas após a secagem das amostras TiO_2/Ani e $\text{TiO}_2/\text{Ani-A}$, a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, e) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$

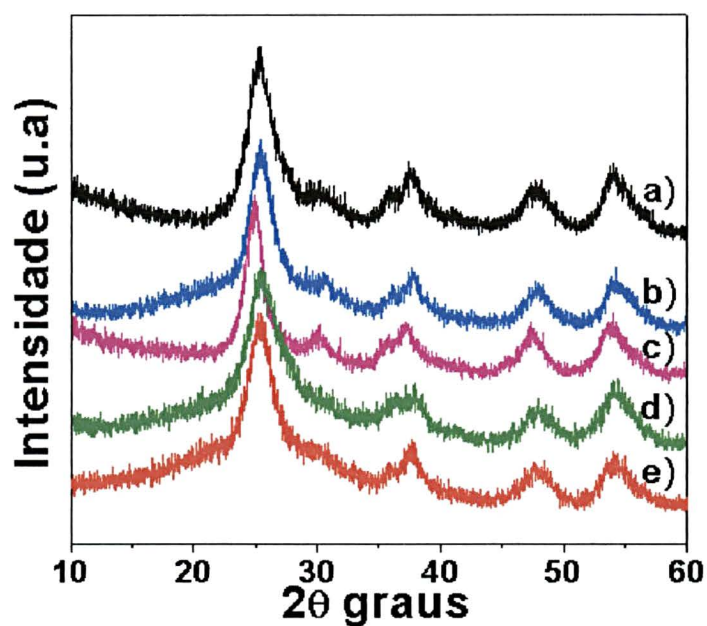


Figura 71: Difrátogramas de raio-X das amostras híbridas $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ obtidas após a secagem das amostras $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$ e $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Ani-A}$. a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, e) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$

As curvas de TG e DSC das amostras TiO_2/Pani , $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$ (b), $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$ (c), $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$ (d) estão presentes nas Figuras 72 e 73. Pode ser observado que estas amostras apresentam perfis muito similares entre si, porém diferentes do comportamento observado nas amostras obtidas pela polimerização diretamente do meio reacional. Através das perdas de massa pode-se estimar as quantidades de fração orgânica presente em cada amostra, sendo: 5,44 % para $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, 8,86% para $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, 7,71 % para $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$.

Nas Figuras 74 e 75, estão as curvas de TG e DSC das amostras formadas pelo $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$. Nota-se um comportamento muito similar para as duas amostras em que foram adicionadas as menores quantidades de anilina, equivalente ao observado para as amostras polimerizadas diretamente no meio reacional.

Os dados de TG e DSC das amostras híbridas TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ estão sumarizados nas Tabelas 16 e 17. Pode-se observar que as amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ possuem maior quantidade de polímero que as similares TiO_2/Pani , devido à maior quantidade de anilina adsorvida no óxido misto.

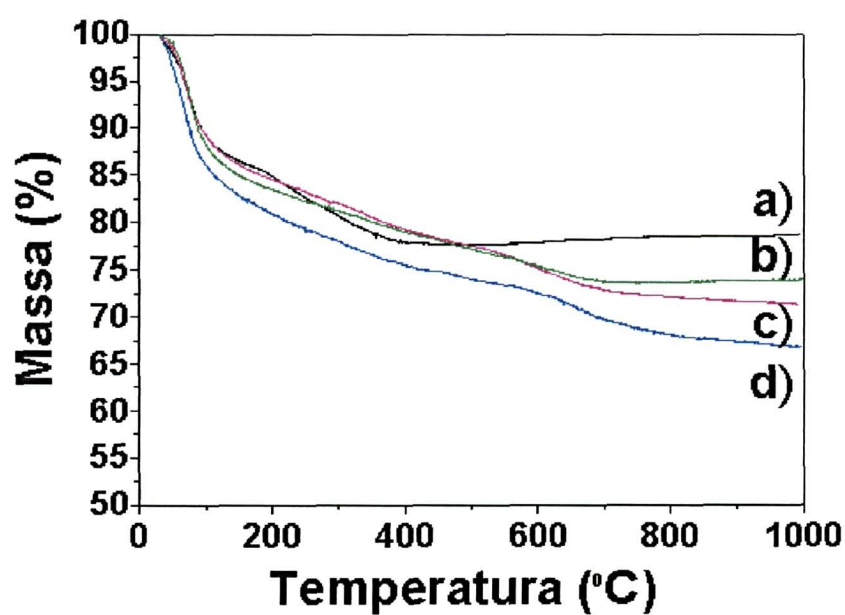


Figura 72: Curvas termogravimétricas das amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$

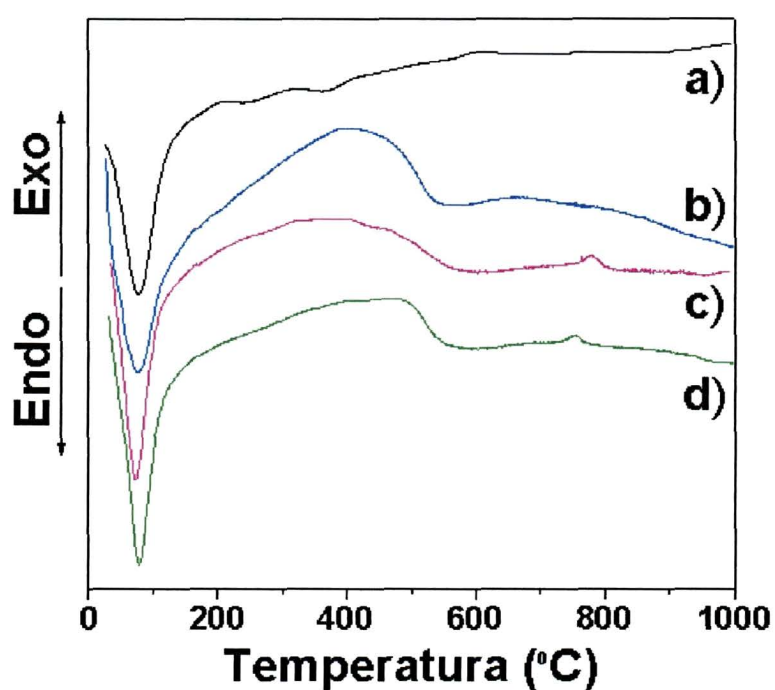


Figura 73: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$.

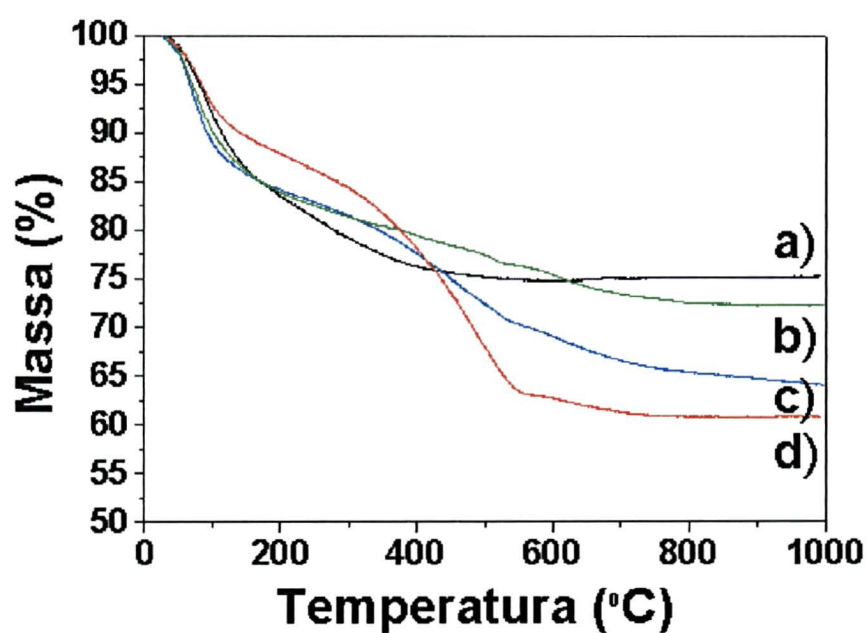


Figura 74: Curvas termogravimétricas das amostras: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$

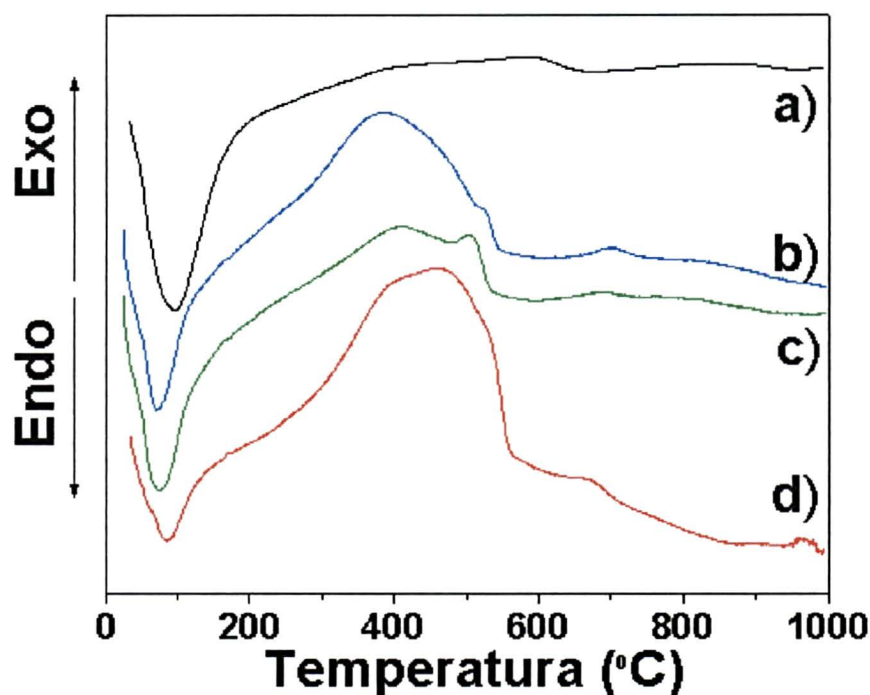


Figura 75: Curvas de DSC das seguintes amostras: a) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$, b) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, c) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, d) $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$

Tabela 16: Dados de TG e DSC das amostras híbridas TiO₂/Pani obtidas após a etapa de secagem das amostras TiO₂/Ani

Amostras	Temp. DSC	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições
TiO ₂ /Pani.1	26	endotérmico	25 – 115	12,03	Perda de água e álcool
	78	endotérmico			
			115 – 400	8,74	Perda de água por sinérese
	405	exotérmico	400 - 770	5,44	Queima da fração orgânica
	673	exotérmico			
Total %				26,21	
Fração orgânica %				5,44	
TiO ₂ /Pani.1-A	34	endotérmico	25 – 115	15,12	Perda de água e álcool
	73	endotérmico			
			115 – 400	9,29	Perda de água por sinérese
	391	exotérmico	400 - 770	8,86	Queima da fração orgânica
	778	exotérmico			
Total %				33,27	
Fração orgânica %				8,86	
TiO ₂ /Pani.3	31	endotérmico	25 – 115	13,08	Perda de água e álcool
	77	endotérmico			
			115 – 400	7,92	Perda de água por sinérese
	465	exotérmico	400 - 770	7,71	Queima da fração orgânica
	754	exotérmico			
Total %				28,71	
Fração orgânica %				7,71	

Tabela 17: Dados de TG e DSC das amostras híbridas (Ti,Sn)O₂/Pani obtidas após a etapa de secagem das amostras (Ti,Sn)O₂/Ani

Amostras	Temp. DSC	Efeito termoquímico	Faixa de Temp. TG	% de perdas	Atribuições	
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.1	25	endotérmico	25 – 160	14,64	Perda de água e álcool	
	73	endotérmico				
			160 – 370	5,01	Perda de água por sinérese	
	374	exotérmico	370 - 560	16,26	Queima da fração orgânica	
	520	exotérmico				
	700	exotérmico		Transição de fase (anatase-rutilo)		
Total %				35,91		
Fração orgânica %				16,26		
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3	25	endotérmico	25 – 160	14,51	Perda de água e álcool	
	76	endotérmico				
			160 – 370	5,34	Perda de água por sinérese	
	410	exotérmico	370 - 560	7,88	Queima da fração orgânica	
	499	exotérmico				
	689	exotérmico		Transição de fase (anatase-rutilo)		
Total %				27,73		
Fração orgânica %				7,88		
(Ti,Sn)O ₂ /Pani.3-A	35	endotérmico	25 – 160	10,21	Perda de água e álcool	
	86	endotérmico				
			160 – 370	10,21	Perda de água por sinérese	
		464	exotérmico	370 - 560	18,13	Queima da fração orgânica
		665	exotérmico			
Total %				39,17		
Fração orgânica %				18,13		

A coloração violeta das amostras TiO_2/Pani foi detectada pelos espectros UV-VIS-NIR em modo refletância, Figura 76. Nota-se a presença de bandas em 320 e 560 nm, que podem corresponder às bandas características da forma pernigranilina. O mesmo ocorre para as amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, Figura 77. Nas amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, que ficaram verdes, as bandas em aproximadamente 780, 420 e 318 nm, características da forma SE, foram detectadas.

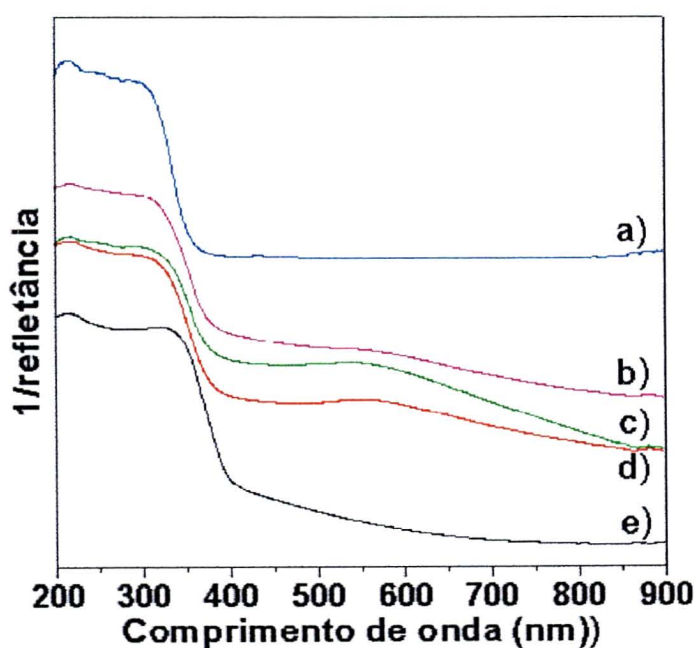


Figura 76: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras híbridas TiO_2 obtidas após a secagem das amostras $\text{TiO}_2/\text{Anilina}$. a) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1}$, b) $\text{TiO}_2/\text{Pani.1-A}$, c) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3}$, d) $\text{TiO}_2/\text{Pani.3-A}$, e) TiO_2 .

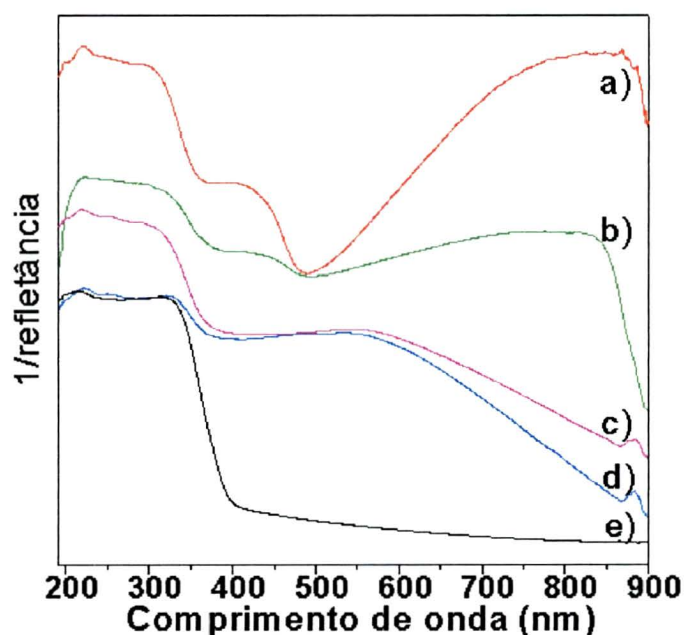


Figura 77: Espectros UV-VIS-NIR obtidos em modo refletância. Amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ obtidas após a secagem das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Anilina}$. a) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1}$, b) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3}$, c) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$, d) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.3-A}$, e) $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica para algumas amostras violetas, os resultados são apresentados na Figura 78. Pode-se observar que as amostras não apresentaram eletroatividade, produzindo curvas muito parecidas com as dos óxidos puros.

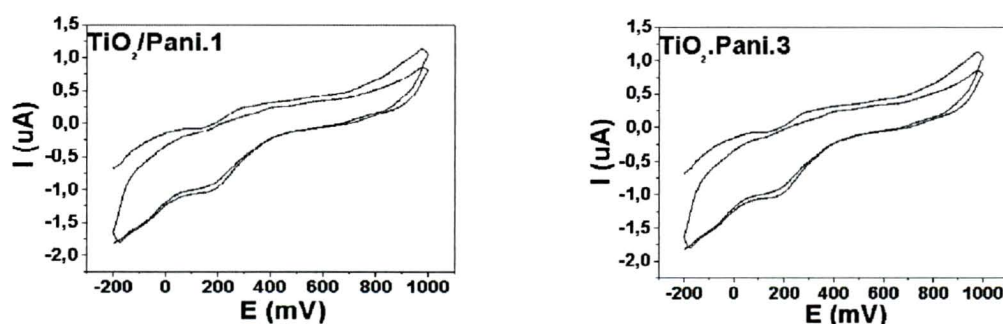


Figura 78: Voltamogramas das amostras híbridas TiO_2/Pani , obtidas após a etapa de secagem da amostra TiO_2/Ani .

No caso dos voltamogramas das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, presentes na Figura 79, aquelas que foram obtidas na cor verde apresentaram os picos característicos da polianilina, com as respectivas mudanças de coloração associadas (fig.79 a e b). A amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani.1-A}$, de coloração violeta, não se mostrou eletroativa, apresentando um voltamograma muito parecido com o do óxido puro (fig.79-c).

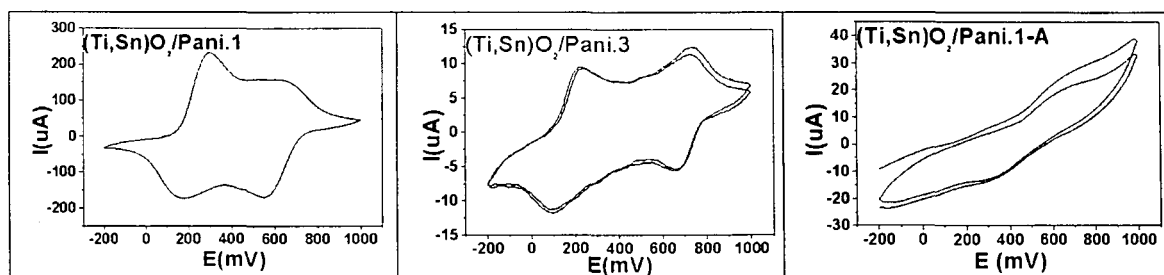


Figura 79: Voltamogramas das amostras híbridas $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$, obtidas após a etapa de secagem da amostra $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$.

Conforme pode ser observado através dos dados apresentados nesta seção, a ocorrência da polianilina (SE) nas amostras polimerizadas a partir dos respectivos óxidos/monômeros parece estar relacionada com a quantidade de anilina adsorvida nos óxidos. Sabe-se que a relação monômero/oxidante é de extrema importância para definir-se a forma da polianilina obtida através da polimerização química. Nas amostras discutidas nesta seção, este último parâmetro não foi levado em consideração, uma vez que a quantidade de agente oxidante utilizado foi mantido constante, independentemente da quantidade de anilina inicialmente presente em cada amostra óxido/anilina.

Visando verificar se a não ocorrência do sal esmeraldina nos híbridos contendo TiO_2 pode ter sido provocada por uma relação anilina/oxidante inadequada, foram realizados

testes com a amostra TiO_2/Pani 3, a qual foi adicionada a duas novas soluções de persulfato de concentração inferior e superior à utilizada para todas as outras reações de polimerização. Nestes dois testes as amostras também foram obtidas com a coloração violeta, com espectros IV e UV-VIS similares aos já observados anteriormente. Estudos mais aprofundados e detalhados serão necessários para resolver esta questão.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A principal conclusão deste trabalho é que as rotas de síntese dos diferentes materiais híbridos foram bem sucedidas, quando a polimerização se deu no meio reacional. Neste caso, os híbridos foram obtidos entre nanopartículas dos óxidos e a polianilina na forma condutora, sal esmeraldina. Outra conclusão importante é que as duas estratégias sintéticas adotadas no trabalho, ou seja, a adição da anilina pré ou pós-hidrólise, não acarretaram diferenças substanciais nas características do híbrido obtido, tanto com TiO_2 como com $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$. Entretanto, a quantidade inicial de anilina adicionada ao meio mostrou-se um fator importante na característica final da Pani e em sua interação com as nanopartículas dos óxidos. De uma maneira bem específica, podemos destacar as seguintes conclusões do trabalho:

amostras de TiO_2 e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ com anilina:

- i) a presença da anilina no meio reacional não altera a estrutura dos óxidos formados;
- ii) a anilina interage com a superfície das nanopartículas dos óxidos e apresenta-se na forma de cátion anilínio;
- iii) a interação da anilina/anilínio com o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é muito diferente da observada com o TiO_2 ;
- iv) para ambos os óxidos, a ordem de adição da anilina ao meio reacional (pré- ou pós-hidrólise) não acarreta alteração significativa no material final obtido.

Híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidos através da polimerização diretamente no meio reacional:

- v) a polianilina é formada, em todas as amostras, em sua forma condutora, sal esmeraldina;
- vi) exceto pela quantidade de polímero obtida no material final, não há diferença significativa nos híbridos obtidos a partir dos dois procedimentos sintéticos adotados (adição da anilina pré- ou pós-hidrólise);
- vii) nas amostras formadas a partir da adição inicial de menor quantidade de anilina, a polianilina apresenta conformação estendida característica de dopagem secundária;
- viii) em uma das amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ com menor quantidade de polímero, o material é formado com estrutura tipo casca-caroço;
- ix) a presença da anilina/polianilina no meio reacional, em grande quantidade, modifica a morfologia do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$;
- x) de uma maneira geral os híbridos $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ são mais estáveis que os correspondentes TiO_2/Pani , apresentam maiores condutividades e resposta eletroquímica. Apesar de poucas evidências experimentais, acredita-se que estes efeitos estão relacionados com uma interação óxido/polímero mais efetiva, além das características elétricas peculiares do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$.

Síntese eletroquímica a partir de precursores óxido/monômero

- xi) os híbridos TiO_2/Ani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Ani}$ podem ser utilizados como precursores para a síntese eletroquímica da PANI, resultando em híbridos óxido/polianilina;

- xii) a síntese eletroquímica utilizando o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ é favorecida em relação ao uso do TiO_2 , devido à maior afinidade do óxido misto pela anilina, além do fato do $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ apresentar condutividade superior à do TiO_2 ;
- xiii) a polimerização eletroquímica é muito mais efetiva para amostras obtidas com adição de anilina pós-hidrólise;
- xiv) depois de um grande número de ciclagens, os picos redox tornam-se menos definidos e tendem a sobrepor-se, o que é um indicativo da decomposição ou do *cross-linking* do polímero.

Híbridos TiO_2/Pani e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{Pani}$ obtidos através da polimerização química após a secagem das amostras híbridas $\text{TiO}_2/\text{anilina}$ e $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$:

- xv) somente as amostras contendo óxido misto com menor quantidade inicial de anilina formou o sal esmeraldina. Todas as outras amostras formaram um produto violeta que não foi identificado. Sabe-se, entretanto, que não corresponde a nenhuma forma conhecida da Pani.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

Como propostas de continuidade do trabalho desenvolvido nesta dissertação, destacamos os seguintes itens:

- i) estudo mais aprofundado sobre a organização presente nas amostras $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2/\text{anilina}$, detectada por DRX, através de variações de quantidades de anilina, efeito de lavagem, etc, além de estudos que busquem evidenciar as diferentes interações da anilina com o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$;
- ii) realização de medidas de fotocorrente nas amostras híbridas.
- iii) otimização da produção de filmes das diferentes amostras, visando maior resistência e estudo mais aprofundado das propriedades elétricas.
- iv) prosseguimento da caracterização das amostras por MET, e caracterização por MEV.
- v) caracterização das amostras por EXAFS e XANES, visando estudar o efeito da presença do monômero ou polímero no ambiente químico do Ti e do Sn.
- vi) identificação da fração orgânica formada nas amostras violetas.
- vii) estudo por DRX e IV do tratamento térmico das amostras.
- viii) síntese de híbridos similares com outros polímeros condutores (polipirrol, politiofeno, etc).

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

- [1] SANTILLI, C., *Pesquisa Fapesp*, v. 44, 1999.
<http://www.fapesp.br/ciencia443.htm> (último acesso: 17/06/2003).
- [2] HENCH, L. L., WEST, J. K., *Chem. Rev.*, v. 90, p. 33, 1990.
- [3] KISTLER, S. S., *Nature*, v. 127, p. 742, 1931.
- [4] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W., "*Sol-gel Science – the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*." San Diego – USA: Academic Press, 1990.
- [5] ROY, D. M., ROY, R., *Am. Mineral*, v. 39, p. 957, 1954.
- [6] ROY, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 39, p. 145, 1956.
- [7] ROY, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 52, p. 344, 1969.
- [8] MCCARTHY, G. J., ROY, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 54, p. 639, 1971.
- [9] DISLICH, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 10, p. 363, 1971.
- [10] KLEIN, L. C., "*Sol-Gel Technology for thin films, fibers, performs, electronic and speciality shapes*". Noyes, Park Ridge, N.Y. 1988.
- [11] JAFELICCI Jr., M. A., SOUZA, D. F., ZANOTTO, E. D., "*Sol-Gel Science and technology, World Scientific*", Singapore, 1989.
- [12] HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., *Química Nova*, v. 18, p. 171, 1995.
- [13] RUSSEL, J. B., "*Química Geral*", 2ª. ed. São Paulo: Graw Hill, 1994.
- [14] BISCHOFF, B. L., ANDERSON, M. A., *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1772, 1995.
- [15] AELION, R., LOEBEL, A., ERICH, F., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 72, p. 5705, 1950.
- [16] KEEFER, K. D., *Adv. Chem. Ser.*, v.224, p. 227, 1990.
- [17] KELTS, L. W., EFFINGER, N. J., MELPOLDER, S. M., *J. Non-cryst. Solids*, v. 83, p. 353, 1986.
- [18] NASSAR, E. J., MESSADDEQ, Y., *Química Nova*, v. 25, p. 27, 2002.

- [19] SPOOREN, J., RUNPLECKER, A., MILLANGE, F., WATON, R. T., *Chem. Mater.*, v. 15, p. 1401, 2003.
- [20] BASTOW, T. J., DORON, G., WHITFIELD, H. J., *Chem. Mater.*, v. 12, p. 436, 2000.
- [21] GASH, A. E., TILLOTSON, T. M., SATCHER Jr., J. H., POÇO, J. F., HRUBESH, L. W., SIMPSON, R. L., *Chem. Mater.*, v. 13, p. 999-1007, 2001.
- [22] YU, J. C., ZBRANG, L., YO, J., *Chem. Mater.*, v. 14, p. 4647-4653, 2002.
- [23] WANG, C., DENG, Z. X., ZANG, G., FAN, S., LI, Y., *Powder Technol.*, v. 125, p. 39, 2002.
- [24] WANG, Y. D., MA, C. L., SUN, X. D., LI, H. D., *Mater. Lett.*, v. 54, p. 359, 2002.
- [25] RISTIC, M., IVANDA, M., POPOVIC, S., MUSIC, S., *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 303, p. 270, 2002.
- [26] GOTIC, M., POPOVIC, S., IVANDA, M., MUSIC, S., *Mater. Lett.*, v. 1, p. 4309, 2003.
- [27] SAKKA, S., KAMIYA, K., *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 42, p. 403, 1980.
- [28] LOPES, T., TZOMPANTZI, F., NOVARO, O., *J. Catal.*, v. 181, p. 285, 1999.
- [29] ADRIANAINARIVELO, M., CORRIU, R., VIOUX, A., *J. Mater. Chem.*, v. 10, p. 1665, 1996.
- [30] SHARYGIN, L. M., MALYKH, T. G., GALKIN, V. M., *Inorg. Mater.*, v. 25, p. 1284, 1989.
- [31] SIGNORETTO, M., SCARPA, M., BENEDETTI, A., *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 225, p. 178, 1998.
- [32] SAHA, A., AGRAWAL, D. C., *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 17, p. 1333, 1998.

- [33] RIVAS, P. C., CARACOCHE, M. C., SANCTIS, O., *J. Mater. Res.*, v. 12, p. 493, 1997.
- [34] LEE, J. S., MATSUBARS, T., TSUCHIYA, T., *J. Mater. Sci.*, v. 32, p. 5249, 1997.
- [35] RIGDEN, J. S., WALTERS, J. K., NEWPORT, R. J., *J. Phys. Cond. Matter.*, v. 9, p. 4001, 1997.
- [36] RIGDEN, J. S., NEWPORT, R. J., BUSHNELL-WYE, G., *Mater. Chem.*, v. 6, p. 337, 1996.
- [37] ALVES, V. A., da SILVA, L. A., BOODTS, J. F. C., *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 1525, 1998.
- [38] KEOMANY, D., PETIT, J. P., DEROO, D., *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, v. 36, p. 397, 1995.
- [39] ALVES, V. A., da SILVA, L. A., BOODTS, J. F. C., *Electrochim. Acta*, v. 42, p. 271, 1997.
- [40] WU, Y., HU, L., JIANG, Z., KE, Q., *J. Electrochem. Soc.*, v. 144, p. 1728, 1997.
- [41] LONG, R. Q., YANG, R. T., *J. Catal.*, v. 207, p. 158, 2002.
- [42] KAMEYAMA, K., SHOHJE, S., ONOUE, S., *J. Electrochem. Soc.*, v.140, p. 1024, 1993.
- [43] ALIFANTI, M., BAPS, B., BLANGENOIS N., NAUD, J., GRANGE,P., DELMON, B., *Chem. Mater*, v. 15, p. 395, 2003.
- [44] BOKLIMI, X., BOLDÚ, J.L., MUÑOZ, E., NOVARO, O. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 2716, 1999.

- [45] CURVAN, M. D., GEDRIS, T. E., STIEGMAN, A. E., *Chem. Mater.*, v. 11, p.1120, 1999.
- [46] GALATSI, K., LI, Y. X., WLODARSKI, W., COMINI, E., SBERVEGLIERI, G., CANTALINI, C., SANTUCCI, S., PASSACANTANDO, M., *Sensors and Actuators B*, v.83, p. 276, 2002.
- [47] POZNYAK, S. K., TALAPIN, D. V., Kulak, A. I., *Thin Sol. Films* ,v.405, p. 35,2002.
- [48] EDELMAN, F., HAHN, H., S., SALOF, C., HOCHÉ, H., BALOGH, A., WERNER, P., ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., PASIERB, P., CHACK, A., MIKHELASHVILI, V., EISENSTEIN, G., *Mat. Sci. Eng. B* ,v.69-70, p.386, 2000.
- [49] MUSIC, M., GÖTIC, M., IVANDA, S., POPOVIC, A., TURKOVIC, R., TROJKO, A., SEKULIC, K., *Mat. Sci. Eng. B*, v.47, p.33, 1997.
- [50] <http://www.dnrm.gov.br/Balan%C3%A7o01/pdf/titanio.pdf> (último acesso: 17/06/2003).
- [51] BERSANI, D., ANTONIOLI, G., LOTTICI, P., P., LOPEZ, T., *J. of Non-crystal. Solids*, v.232-234, p.175, 1998.
- [52] SCHIAVELLO, M., "*Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. Fundamentals and Developments*". Dordrecht: Reidel, 1995.
- [53] SCHIAVELLO, M., "*Photocatalysis and Environment: Trends and Applications*". Dordrecht: Kluwer, 1998.
- [54] SERPONE, N., PELIZZETI, E., "Photocatalysis Fundamentals and Applications", Editora Wiley, New York, 1989.
- [55] Kirt-Othmer. "*Encyclopedia of Chemical Technology*", 3ª ed, vol.:17.
- [56] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/ctype.html> (último acesso: 17/06/2003).

- [57] EVANS, R. C., "*An Introduction to Crystal Chemistry*", Cambridge: Techbooks, 1964.
- [58] BRAGG, W. L., "*Atomic Structure of Minerals*", Cornell Univ. Press, 1937.
- [59] SO, W.W., PARK, S. B., MOON, S. J., *J. Mater. Sci. Lett.* v.17 p.1219,1998
- [60] GIANNELIS, E.P., *Adv. Mater.*, v. 1, p. 8, 1996
- [61] GIANNELIS, E. P., BERGLUND, K. A., "In *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; Mackenzie", Ulrich. D.R.; 1988, p. 691-704.
- [62] LARBOT, A., ALARY, J.A., FABRE, J.P., GUIZARD, C., COT, L., *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, v.73, p.659, 1986.
- [63] MATIJEVIC, E., *Acc.Chem.Res.*, v. 14, p. 22,1981.
- [64] ALEMANY, L.J., BAÑARES, M. A., PARDO, E., JIMÉNEZ, F.M., *Materials Charact.*, v. 44, p. 271, 2000.
- [65] YODAS B.E., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, v. 54, p. 2891-2975.
- [66] YODAS B.E., *J. Mater.Sci.*, v.10, p.1856, 1975
- [67] SOLOVIEV R.T., SANCHEZ C., KANAEV A.V., *J.Phys.Chem.b.*, 105, p.4175-4180, 2001.
- [68] SATHYAMOORTHY, S., MOGGRIDGE, G. D., HOUNSLOW M., *J. Cryst. Growth & Design*, v.1, p.123, 2001.
- [69] BOURIKAS, K., HIEMSTRA,T., VAN RIEMSDIJK, W.H., *Langmuir*, v. 17, p. 749, 2001.
- [70] ZAKRZEWSKA, K., *Thin Sol. Films*, v. 391, p. 229, 2001
- [71] RADECKA, M., PASIERB,P., ZAKRZEWSKA, K., RÇKAS M., *Solid State Ionics*, v.119, p. 43, 1999.

- [72] ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., REKAS, M., *Thin Sol. Films*, v. 310, p. 161, 1997.
- [73] RADECKA, M., ZAKRZEWSKA, K., REKAS, M., *Sensor Actuat B-Chem*, v.47,p. 194, 1998.
- [74] SANCHEZ,C., SOLER-ILLIA, A.A.G.J., RIBOT. F., LALOT, T., MAYER, C.R., CABUIL, V., *Chem. Mater.*, v.13, p. 3061, 2001.
- [75] JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C., *J. Mater. Chem*, v.6 ,n. 4, p. 511, 1996.
- [76] GERHR,R.J.,BOYD,R.W., *Chem. Mater.*, v.8 , n. 8, p.1807,1996.
- [77] WELLER, H., *Adv. Mater.*,v.5,n. 2, p.88,1993.
- [78] LUKEHART,C. M., CARPENTER, J. P., MILNE, S. B., BURNAM, K.J., *Chemtech*,v.23, n. 8, p. 29, 1993.
- [79] PADRÓN, G. H., ROJAS, F., GARCÍA G. M., CANSECO, M.A., CASTAÑO; V.M., *Mat. Sci. Eng. A*, p.1, 2003.
- [80] BIAN, L. J., QUIAN, X. F., YIN, J., ZHU, Z.K., LU, Q. H., *Mat. Sci. Eng. B*, p.1, 2003.
- [81] CHIN I. L., ABRAHAM K. J., CHAO K. C., WANG, Y. C., LEE, Y. D., *Anal. Chim. Acta*, v. 481, p.175, 2003.
- [82] CHIANG, P. C., WHANG; W. I., *Polymer*, v. 44, p. 2249, 2003.
- [83] SHIRAKAWA, H.,LOUIS, E.J., MAC DIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, p. 578, 1977.
- [84] MAIA, D. J., DE PAOLI, M.A., ALVEZ, O L., ZARBIN, A. J. G.,NEVES, S., *Química Nova*, v. 2, p.23, 2000.
- [85] <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/exemplar14.html> (último acesso: 17/06/2003).
- [86] KANATZIDIS, M.G., *Chem. Eng. News.*, v. 3, p. 36, 1990.

- [87] PRASSIDES, K., BELL, C. J., DIANOUX, A. J., WU, C.G., KANATZIDIS, M. G., *Physica B*, v. 180, p. 668, 1992.
- [88] SKOTHEIM, T. A., T. Skotheim, Ed., Marcel Dekker, "*Handbook of Conducting Polymers*", Inc., New York, v.1, 1986.
- [89] HEEGER, A. J., KIVELSON, S., SCHRIEFFER, J.R., SU, W.P., *Ver. Mod. Phys*, v. 60, p. 781, 1988.
- [90] BRÉDAS, J.L., STREET, G.B., *Acc. Chem. Res.*, v.18, p.309, 1985.
- [91] BRÉDAS, J.L., CORNIL, J., HEEGER, A.J., *Adv. Mater.*, v. 8, p. 447, 1996.
- [92] ZARBIN, A.J.G., *Tese de Doutorado*, I.Q. UNICAMP, 1997.
- [93] GAZZOTTI, JR., W. A., *Tese de doutorado*, I.Q. UNICAMP, 1998.
- [94] NASCIMENTO, G. M., SILVA, J. E. P., TORRESI, S. I. C., TEMPERINI, M. L. A., *Macromolecules*, v. 35, p. 121, 2002.
- [95] ENGERT, C., UMAPATHY, S., KIEFER, W., HAMAGUCHI, H., *Chem. Phys. Lett.*, v. 218, p. 87, 1994.
- [96] MATTOSO, L. H. C., *Química Nova*, v.19, p. 4, 1996.
- [97] RODRIGUES, M. A., PAOLI, M. A., *Synth. Met.*, v.41, p.2957, 1991.
- [98] GENIÈS, E.M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M. C., *Synth. Met.*, v.36, p. 139, 1990.
- [99] ALBUQUERQUE, J.E., MATTOSO, L.H.C., BALOGH, D.T., FARIA, R.M., MASTERS, J.G., MACDIARMID, A.G., *Synth. Met.*, v.113p.19-22,2000.
- [100] STEJSKAL, J., GILBERT, R.G., *Pure. Appl. Chem.*, v.74, p857, 2002.
- [101] XIE, H. Q., MA, Y. M., GUO, J. S., *Synth. Met.*, v.47, p.123, 2001.
- [102] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., *Synth. Met.* v. 69, p.85, 1995.

- [103] MAIA, D. J., NEVES, S., ALVES, O. L., DE PAOLI, M., A., *Electrochim. Acta*, v. 44, p.1945, 1999.
- [104] GENIÈS, E.M., LAPKOWSKI, M., PENNEAU, J. F., *J. Electroanal. Chem.*, v.97, p.249, 1988.
- [105] GURUNATHAN, K., TRIVERDI, D. C., *Mater. Lett.*, v. 45, p. 262, 2000.
- [106] PING, Z., NEUGEBAUER, H., NECKEL, A., *Electrochim. Acta*, v. 41, p. 767, 1996.
- [107] AVVARU, N.R, TACCONI, N.R, RAJESHWAR, K., *Analyst*, v. 123, p.113, 1998.
- [108] SU, S.J., KURAMOTO, N., *Synth. Met.* v. 114, p.147, 2000.
- [109] FENG, W, S., FUJII, E., WU, A., NIIHARA, H., YOSHINO, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 73, p.2627, 2000.
- [110] XIA, H., WANG, Q., *Chem. Mater.*, v.14, p.2158, 2002.
- [111] SOMANI, P. R., MARIMUTHU, R., MULIK, U. P., SAINKAR, S. R., AMALNERKAR, D. P., *Synth. Met.*, v. 106, p. 45, 1999.
- [112] CHHOR, K., BOCQUET, J.F., POMMIER, C., *Mater. Chem. Phys*, v. 32, p. 249,1992.
- [113] OLIVEIRA, M. M., SCHNITZLER, D. C., ZARBIN A. J. G., *Chem. Mater* ,v. 15, p.1903. 2003.
- [114] Selected Powder Diffraction data for minerales data Book First Edition Publication DBM-1-23, Swarthmore, PA: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data,1986.
- [115] FALARAS, P., GOFF, A. H. L., BERNARD, M. C., XAGAS, A., *Solar Energ. Mat. Sol. C.*, v. 64, p.167, 2000.

- [116] PARKER, J., SIEGEL, R. J., *Mater.Res*, v.5, p.1246, 1990.
- [117] GOTIC, M., IVANDA, M., SEKULIC,A., MUSIC, S., POPOVIC, S., TURKOVIC,A., FURIC, K., *Matter.Lett.*, v. 28, p. 225, 1996.
- [118] MA, W., LU, Z., ZHANG, M., *Appl. Phys. A*, v. 66, p. 621, 1998.
- [119] IVANDA, M., MUSIC, S., GOTIC, M., TURKOVIC, A., TONEJC, A. M., GAMULIN, O., *J. Mol. Struct.*, v. 480-481, p. 641, 1999.
- [120] LUCA, V., DJAJANTI, S., HOWE, R. F., *J. Phys. Chem. B* , v.102, p.10650,1998.
- [121] COLOMBAN, PH., EFREMOVA, A ., REGIS, A .,VENDANGE, V., GRUGER, A., BADOT, J. C., *Micropor. Mater.*, v.4, p.65, 1995.
- [122] PIELESZ, A .,WLOCHOWICZ, A .,*Spectrosc. Acta A*, v.57, p.2637, 2001
- [123] KANESAKA, I., FUJII, Y., *Spectrosc Acta A*, v. 52, p. 741,1996.
- [124] CABANA, A., SANDORFY, C., *Spectrosc Acta*, v. 18, p. 843.,1962.
- [125] SANDHYARANI, N., RESMI, M.R., UNNIKRISHNAN, R., VIDYAASAGAR, K., SHUGUANG, M. A., ANTONY, M. P., SELVAM, G. P., VISALAKSHI, V., CHANDRAKUMAR, N., PANDIAN, K., TAO, Y. T., .PRADEEP, T., *Chem. Mater.*, v. 12, p. 104, 2000.
- [126] DANCE, I. G., FISHER, K. J., BANDA, R. M. H., SCUDDER, M. L., *Inorg. Chem.*, v. 30, p.183, 1991.
- [127] BENSEABAA, F., ELLIS, T. H., KRUUS; E., VOICU; R., ZHOU. Y., *Langmuir* , v.14, p.6579, 1998.
- [128] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., TRCHOVÁ, M., PROKES., KRIVKA, I., TOBOLKOVÁ, E., J., *Macromol.*, v. 31, p. 2218, 1998.

- [129] RAO, P. S., SUBRAHMANYA, S., SATHYANARAYANA, D.,N., *Synth. Met.*, v. 128, p.311,2002.
- [130] QUILLARD, S.,LOUARN, G., LEFRANT, S., *Phys. Rev. B*, v.50, p.12496, 1994.
- [131] HASIK, M., PALUSZKIEWICZ, C., WENDA, E., *Vibrat. Spectrosc*, v.1,p. 890, 2002.
- [132] SARJCIFTCI, N. S., BARTONEK, M., KUZMANY, H., *Synth. Met.*, v. 29, p.193, 1989.
- [133] HARADA, I., FURUKAWA, Y., UEDA, F., *Synth. Met.*, v. 29,p. 303, 1989.
- [137] KERTESZ, M., CHOI, C.H., HONH,S.Y., *Synth. Met.*, v.85, p.1073, 1997.
- [135] GOFF. H.A., BERNARD,M.C., *Synth. Met.*, v.60,p.115, 1993.
- [136] QUILLARD, S., BERRADA,K., LOUARN, G., LEFRANT,S., *New J. Chem.*, v. 19, p.365, 1995.
- [137] SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L. A., TORRESI, S. I. C., *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 1887, 1999.
- [138] SILVA, J. E. P., FARIA, D. L. A., TORRESI, S. I. C, TEMPERINI, M. L. A., *Macromolecules*, v. 33, p. 3077, 2000.
- [139] NEKRASOV, A ., IVANOV, V. F., VANNIKOV, A .,V., *J. Electroanal. Chem.*, v.11, p. 482, 2000.
- [140] XIA Y., WIESINGER M., MACDIARMID, A.G., *Chem Mater*, v.7, p. 443, 1995
- [141] KUO, C. T., CHEN, C. H., *Synth. Met.*, v. 99, p.163, 1999.
- [142] CHEMSEDDINE, A., MORITZ, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2, p. 235, 1999..
- [143] KOBAYASHI, T., YONEYAMA, H., TAMURA, H., *Electroanal. Chem.*, v. 161, p. 419, 1984; v. 177, p. 281, 293, 1984.